

533,688

Rec'd PCT/PTO 02 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/533688

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/042834 A1

(51) 国際特許分類7: H01L 33/00, 774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 491番地 100
C09K 11/08, 11/59, 11/65, 11/66, 11/67 Tokushima (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014233 (72) 発明者; および
(22) 国際出願日: 2003年11月7日 (07.11.2003) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸田 忠
(25) 国際出願の言語: 日本語 (MARUTA,Tadashi) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 491番地 100 日亞化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 玉置 寛人 (TAMAKI,Hiroto) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 491番地 100 日亞化学工業株式会社内 Tokushima (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 豊栖 康司, 外 (TOYOSU,Yasushi et al.); 〒770-0871 徳島県 徳島市 金沢1丁目5番9号 Tokushima (JP).

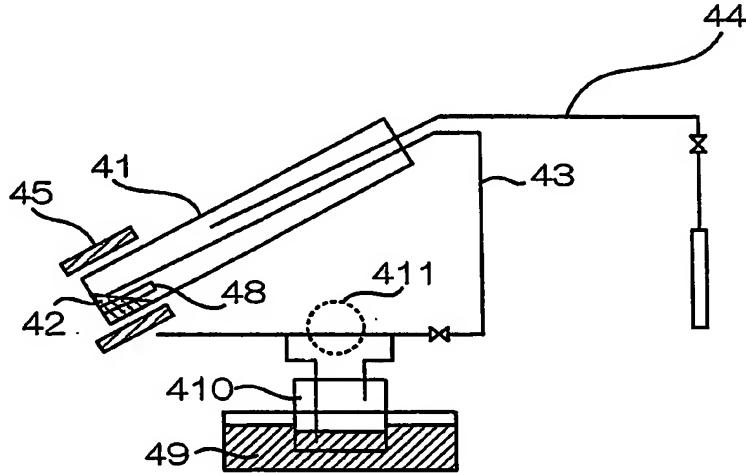
(30) 優先権データ:
特願2002-326155 2002年11月8日 (08.11.2002) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
特願2003-319668 2003年9月11日 (11.09.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日亞化学工業株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒

[統葉有]

(54) Title: LIGHT EMITTING DEVICE, PHOSPHOR AND METHOD FOR PREPARING PHOSPHOR

(54) 発明の名称: 発光装置、蛍光体および蛍光体の製造方法



WO 2004/042834 A1

(57) Abstract: A light emitting device which comprises a phosphor having a surface being coated with a coating material different from the phosphor preferably through the chemical vapor deposition method, wherein the coating material is a metal oxide, a metal nitride or a metal oxynitride, and preferably wherein the coating material is applied on the surface in an almost flat and smooth manner, or in a manner such that numbers of fine particles thereof having a size considerably smaller than that of the phosphor are coagulated and covers the whole of the surface, and preferably wherein the coating material comprises at least one of metal elements consisting of Al, Si and rare earth elements, and preferably wherein the phosphor has light transmitting property and solubility in water and is an alkaline earth silicon nitride phosphor, an alkaline earth silicon oxynitride phosphor or the like, and preferably wherein the coated phosphor has a BET value 1.0 to 10 times that of the phosphor before coating, and preferably wherein the phosphor is coated in an average thickness of 10 nm to 500 nm.

(57) 要約: 蛍光体の表面を、化学気相反応法によって蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆し、被覆材は金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかである。被覆材は蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜、あるいは蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して蛍

[統葉有]



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 紹 書

発光装置、蛍光体および蛍光体の製造方法

5 技術分野

本発明は、発光素子と該発光素子の発する光の波長を変換する蛍光体を備える発光装置並びに発光素子用蛍光体及び該蛍光体の製造方法に関し、例えばLEDやLD等の半導体発光素子と、この半導体発光素子で発光された光の少なくとも一部を吸収するとともに、吸収した光とは異なる波長の光を発光する窒化物系蛍光体やこれを備える発光装置に関する。

10 背景技術

発光装置は、1次光を放射する発光素子と、この1次光の一部を吸収し、1次光より波長の長い2次光を放射する所定の蛍光体との組み合わせによって、波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出し、白色をはじめとする種々の色度を得る構造を採用している（例えば特許文献1）。例えば、発光素子として $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ($0 \leq X, 0 \leq Y, X + Y \leq 1$) 系材料を使った青色発光ダイオード (Light Emitting Diode、以下「LED」ともいう) を用い、その表面に $(Y, Ga)_3(A1, Ga)_5O_{12}$ の組成式で表されるイットリウム・アルミニウム・ガーネット（以下「YAG」ともいう）系蛍光体を含むエポキシ樹脂等の透光性材料からなる蛍光部材をコーティングした白色LED発光装置が実用化されている。白色LED発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。LEDから放出された青色光は、蛍光部材の中へ入射した後、層内で吸収と散乱を繰り返した後、外部へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この蛍光体の黄色光とLEDの青色光とが混ぜ合わされて、人間の目には白色として見える。

このようなLEDを用いたLED発光装置は、小型で電力効率が高く鮮やかな色を発光する。また、LEDは半導体素子であるため、球切れ等の心配が少ない。さらに初期駆動特性に優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いといった特長を

- 2 -

有する。このような優れた特性を有するため、LED発光装置は各種の光源として利用されている。

一方、このような発光装置に使用される蛍光体においては、その用途に応じて耐久性を向上させるなど、種々の技術改良がなされている（例えば特許文献2）。

5 特許文献1：特開2003-34791号公報

特許文献2：特公平7-5884号公報

発明の開示

しかしながら、従来の発光装置においては、照明用として使用すると十分な寿命が得られ難いという問題があった。この主因は、照明としての使用条件下では発光装置が従来よりも厳しい状態に曝されることにある。例えば発光装置内の発光素子から照射される強い光で蛍光体が劣化され、あるいは発光装置の配置される状況によっては、外部から熱、光、湿度等の影響を受け、寿命が短くなることがある。

15 本発明は、このような問題点を解決するためになされたものである。本発明の第1の目的は、蛍光体の劣化を抑止して十分な寿命を有する発光装置、発光素子用蛍光体および発光素子用蛍光体の製造方法を提供することにある。

また、上記の白色に発光する発光装置は、可視光領域の長波長側の発光が得られ難いため、赤み成分が不足したやや青白い白色の発光装置となっていた。特に、店頭のディスプレイ用の照明や、医療現場用の照明などにおいては、やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置が求められている。また、発光素子は電球と比べて、一般に寿命が長く、人の目に優しいため、電球色に近い白色の発光装置が強く求められている。

通常、赤みが増すと、発光装置の発光特性が低下する。人間の目が感じる赤みは、波長が380～780nm領域の電磁波に明るさの感覚を生じる。これを表す指標の一つとしては、視感度特性が挙げられる。視感度特性は山型になっており、550nmがピークになっている。赤み成分の波長域である580nm～680nm付近と、550nm付近に同じ電磁波が入射してきた場合、赤み成分の波長域の方が暗く感じる。そのため、緑色、青色領域と同じ程度の明るさを感じるために

は、赤色領域は、高密度の電磁波の入射が必要となる。

また、従来の赤色発光の蛍光体は、近紫外から青色光励起による効率及び耐久性が十分でなく、さらには高温になると急激に発光効率が低下するという問題があった。

5 本発明は、さらにこのような問題点を解決するためになされたものである。本発明の第2の目的は、耐熱性に優れ、黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置を提供することにある。

上記目的を達成するために本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。本発明の請求項1の発光装置は、発光素子と、前記発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換する蛍光体とを備える。この発光装置は、前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする。

10 また、請求項2の発光装置は、請求項1に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする。

さらに、請求項3の発光装置は、請求項1に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする。

20 さらにまた、請求項4の発光装置は、請求項1から3のいずれかに記載の発光装置であって、前記被膜材を構成する金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上からなることを特徴とする。例えば被膜材をAlやSi等の複合体で構成することも含まれる。

さらにまた、請求項5の発光装置は、請求項1から4のいずれかに記載の発光装置であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする。

25 さらにまた、請求項6の発光装置は、請求項1から5のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。

さらにまた、請求項7の発光装置は、請求項1から5のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴と

する。

さらにまた、請求項 8 の発光装置は、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆された蛍光体の B E T 値が被覆前の 1. 0 ~ 1 0 倍であることを特徴とする。

5 さらにまた、請求項 9 の発光装置は、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆の平均厚さが 1 0 n m ~ 5 0 0 n m であることを特徴とする。

10 さらにまた、請求項 1 0 の発光装置は、請求項 1 から 1 3 のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする。

15 また、請求項 1 1 の発光素子用蛍光体は、発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする発光素子用蛍光体。

さらに、請求項 1 2 の発光素子用蛍光体は、請求項 1 1 に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする。

20 さらにまた、請求項 1 3 の発光素子用蛍光体は、請求項 1 1 に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする。

25 さらにまた、請求項 1 4 の発光素子用蛍光体は、請求項 1 1 から 1 3 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被膜材を構成する金属元素が A l 、 S i 、または I n 、 G a その他の希土類のいずれか 1 つ以上からなることを特徴とする。

さらにまた、請求項 1 5 の発光素子用蛍光体は、請求項 1 1 から 1 4 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする。

さらにまた、請求項 1 6 の発光素子用蛍光体は、請求項 1 1 から 1 5 のいずれ

かに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。

さらにまた、請求項 17 の発光素子用蛍光体は、請求項 11 から 16 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。
5

さらにまた、請求項 18 の発光素子用蛍光体は、請求項 11 から 17 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆された蛍光体の B E T 値が被覆前の 1. 0 ~ 10 倍であることを特徴とする。

さらにまた、請求項 19 の発光素子用蛍光体は、請求項 11 から 18 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆の平均厚さが 10 nm ~ 500 nm であることを特徴とする。
10

さらにまた、請求項 20 の発光素子用蛍光体は、請求項 11 から 19 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体の被覆前の表面電位が負に帯電していることを特徴とする。

さらにまた、請求項 21 の発光素子用蛍光体は、請求項 11 から 20 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする発光素子用蛍光体。
15

また、請求項 22 の発光素子用蛍光体の製造方法は、発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための方法である。この発光素子用蛍光体の製造方法は、反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて金属酸化物を被膜する工程とを備えることを特徴とする。
20

さらに、請求項 23 の発光素子用蛍光体の製造方法は、発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための方法である。この発光素子用蛍光体の製造方法は、反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて、化学気相反応法によって金属窒化物を被膜する工程とを備えることを特徴とする。
25

さらにまた、請求項 24 の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項 22 または 23 に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記反応前駆体が有機金属

であることを特徴とする。

さらにまた、請求項 25 の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項 24 に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記有機金属の金属元素が A1、Si、または In、Ga その他の希土類のいずれか 1 つ以上から成ることを特徴とする。

さらにまた、請求項 26 の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項 22 から 25 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記共反応体が酸素、水蒸気またはアンモニアのいずれかであることを特徴とする。

さらにまた、請求項 27 の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項 22 から 26 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、さらに被覆後の発光素子用蛍光体を非酸化雰囲気中で熱処理する工程を備えることを特徴とする。これによって、被覆後の表面状態をより平滑に改善できる。

さらにまた、請求項 28 の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項 27 に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記熱処理の温度範囲が 150～1000°C であり、その時間が 3～10 時間であることを特徴とする。

蛍光体をコーティングする際は、流動助剤を用いずに反応容器内に設けられた攪拌棒等で物理的に流動させることができる。これによって流動助剤を使用することなく蛍光体を攪拌棒によって物理的に流動させることができ、蛍光体表面に形成される物質を目的の物質のみに限定して有効なコーティングが得られる。

また反応前駆体に有機金属を採用すると、気体として反応前駆体を供給することができ、均一でコーティングを得られる。また有機金属の金属元素として A1、Si、希土類が挙げられ、これらの元素のいずれか一つまたは複数を用いることで好適なコーティングが得られる。

共反応体には酸素、水蒸気またはアンモニアを用いることが好ましい。またコーティングを施した後、蛍光体に熱処理を施してもよい。この工程でコーティング内の副生成物を揮発させることができる。

熱処理によって被覆後の表面状態をより平滑に改善できる。熱処理は非酸化性の雰囲気、特にアンモニア雰囲気中で行うのが好ましい。一般に被膜後に熱処理すると輝度が低下するが、アンモニア雰囲気中で熱処理すると輝度の低下が抑制

できる。この理由は明らかでないが、アンモニア雰囲気中で熱処理することで酸窒化物が生成されているためと推測される。

熱処理は非酸化雰囲気中で150～1000℃程度の比較的低温で、3～10時間程度の比較的長時間行うのがよい。これによって蛍光体を損傷することなく副生成物を揮発し、コーティングされた蛍光体の表面をコーティング前のそれに近づけることができ、蛍光体自身の損傷を抑えて有効なコーティングを有した蛍光体を得ることができる。

また上記目的を達成するために、請求項29に係る窒化物系蛍光体は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、N（Nは窒素である。）を含有する窒化物系蛍光材料と、前記窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料とから構成されることを特徴とする。

また、請求項30に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料が窒化金属系材料もしくは酸窒化金属系材料である。この構成によって、より耐熱性に優れた黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体が得られる。

さらに、請求項31に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料がマイクロカプセルを形成することを特徴とする。この構成によって、より耐熱性に優れた黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体が得られる。

さらにまた、請求項32に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料が、複数の異なる材質からなる多層構造とすることを特徴とする。

さらにまた、請求項33に係る窒化物系蛍光体は、前記多層構造の被覆材料が、前記蛍光体側の屈折率を高く、表面側の屈折率を低くすることを特徴とする。

さらにまた、請求項34に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、L—M—N：R、またはL—M—O—N：R（LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。）で表される窒化物系蛍光体であることを特徴とする。

さらにまた、請求項35に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、L_xM_yN

5 $L_{(2/3)x+(4/3)y} : R$ 、または $L_xM_yO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)} : R$ (LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする。

10 さらにまた、請求項36に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、 $L_xM_yN_{((2/3)x+(4/3)y)} : R$ 、または $L_xM_yO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)} : R$ ($0.5 \leq x \leq 3$ 、 $1.5 \leq y \leq 8$ 、 $0 \leq z \leq 3$; LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする。

15 さらにまた、請求項37に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、 $L_xM_yN_{((2/3)x+(4/3)y)} : R$ 、または $L_xM_yO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)} : R$ ($x = 2$ 、 $4.5 \leq y \leq 6$ 、 $0.01 < z < 1.5$ 、または $x = 1$ 、 $6.5 \leq y \leq 7$ 、 5 、 $0.01 < z < 1.5$ 、または $x = 1$ 、 $1.5 \leq y \leq 2.5$ 、 $1.5 \leq z \leq 2.5$; LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする。

20 さらにまた、請求項38に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、 $Ca_2Si_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$ 、 $Sr_2Si_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$ 、 $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$ 、 $SrSi_2O_2N_2 : Eu$ 、または $CaSi_2O_2N_2 : Eu$ で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする。

25 さらにまた、請求項39に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを特徴とする。

さらにまた、請求項40に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体がB元素を含有することを特徴とする。B元素は蛍光体の粒径を大きくする等の作用があるため、この構成によって、本発明の蛍光体は発光輝度の向上を図ることができる。

さらにまた、請求項 4 1 に係る窒化物系蛍光体は、請求項 1 から 1 2 に記載の窒化物系蛍光体を含む透光性材料からなる蛍光部材と、発光素子とを備え、前記発光素子からの光の少なくとも一部を前記蛍光部材が吸収し異なる波長を有する光を発光するよう構成されてなる。

5 本発明によれば、照明用の使用条件において十分な寿命を持つ発光装置等を実現できる。それは、蛍光体にコーティングを施すことにより、蛍光体の耐熱性、耐候性、耐光性を強化し、また蛍光体による発光装置内の各素子への悪影響を低減できるからである。このため、照明用の使用条件において蛍光体のみならず、発光装置の寿命が改善される。

10 また本発明は、耐熱性に優れ、黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態に係る発光装置を示す模式断面図である。

15 図 2 は、本発明の第 1 の実施の形態に係る蛍光体を示す模式断面図である。

図 3 は、本発明の第 1 の実施の形態に係る他の蛍光体を示す要部拡大付き模式断面図である。

図 4 は、本発明の第 1 の実施の形態に係る発光素子用蛍光体の製造方法で用いる蛍光体製造装置を示す模式図である。

20 図 5 は、本発明の第 1 の実施の形態に係る発光素子用蛍光体の製造方法で用いる他の蛍光体製造装置を示す模式図である。

図 6 は、実施例 1 に係る蛍光体の被覆前後の表面状態を示す電子顕微鏡写真である。

図 7 は、実施例 1 に係る蛍光体のライフ特性を示すグラフである。

25 図 8 は、実施例 1 に係る蛍光体のライフ特性を示すグラフである。

図 9 は、実施例 1 に係る蛍光体のライフ特性を示すグラフである。

図 10 は、本発明の第 2 の実施の形態に係る発光装置を示す概略図である。

図 11 は、本発明の第 2 の実施の形態に係る窒化物系蛍光体の製造工程を示すフロー図である。

- 10 -

図12は、本発明の第2の実施の形態に係る蛍光体を示す断面図である。

図13は、本発明の第3の実施の形態に係る発光装置の概略図である。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための発光装置、蛍光体および蛍光体の製造方法を例示するものであって、本発明は発光装置、蛍光体および蛍光体の製造方法を以下のものに特定しない。

10 また、本明細書は特許請求の範囲に示される部材を、実施の形態の部材に特定するものでは決してない。特に実施の形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対的配置等は特に特定的な記載がない限りは、本発明の範囲をそれのみに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。なお、各図面が示す部材の大きさや位置関係等は、説明を明確にするため誇張していることがある。さらに15 以下の説明において、同一の名称、符号については同一もしくは同質の部材を示しており、詳細説明を適宜省略する。さらに、本発明を構成する各要素は、複数の要素を同一の部材で構成して一の部材で複数の要素を兼用する態様としてもよいし、逆に一の部材の機能を複数の部材で分担して実現することもできる。

[第1の実施の形態に係る発光装置]

20 図1は本発明の第1の実施の形態に係る発光装置の概略断面図、図2および図3は蛍光体の概略断面図、図4および図5は蛍光体にコーティングを施すための製造装置の概略図をそれぞれ示す。

[発光素子]

25 本明細書において発光素子とは、発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)等の半導体発光素子の他、真空放電による発光、熱発光からの発光を得るための素子も含む。例えば真空放電による紫外線等も発光素子として使用できる。本発明の第1の実施の形態においては、発光素子として波長が550nm以下、好ましくは460nm以下、更に好ましくは410nm以下の発光素子を利用する。例えば紫外光として250nm~365nmの波長の光を発する紫外光LEDや、波長253.7nmの高圧水銀灯を利用できる。特に、後述するよう

に本発明の第1の実施の形態では蛍光体の耐久性が向上されるため、出力の高いパワー系発光素子にも利用できるという利点がある。

LEDやLDを構成する各半導体層としては、種々の窒化物半導体を用いることができる。具体的には、有機金属気相成長法(MOCVD)、ハイドライド気相成長法(HVPE)などにより基板上に $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ($0 \leq x, 0 \leq y, x+y \leq 1$)等の半導体を複数形成させたものが好適に用いられる。また、その層構造としては、MIS接合、PIN接合やPN接合を有したホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。また、各層を超格子構造としたり、活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

LEDは、一般的には、特定の基板上に各半導体層を成長させて形成されるが、その際、基板としてサファイア等の絶縁性基板を用いその絶縁性基板を最終的に取り除かない場合、通常、p側電極およびn側電極はいずれも半導体層上の同一面側に形成されることになる。この場合、フェイスアップ実装、すなわち半導体層側を視認側に配置し、発光された光を半導体層側から取り出すことも可能であるし、フェイスダウン実装、すなわち基板側を視認側に配置し、発光された光を基板側から取り出すことも可能である。もちろん、最終的に基板を除去した上で、フェイスアップ実装或いはフェイスダウン実装することもできる。なお、基板はサファイアに限定されず、スピネル、SiC、GaN、GaAs等、公知の部材を用いることができる。

ここでは、発光素子として、III属窒化物系半導体発光素子を使用する例を説明する。発光素子は、例えばサファイア基板上にGaNバッファ層を介して、Siがアンドープ又はSi濃度が低い第1のn型GaN層、Siがドープされ又はSi濃度が第1のn型GaN層よりも高いn型GaNからなるn型コンタクト層、アンドープ又はSi濃度がn型コンタクト層よりも低い第2のGaN層、多重量子井戸構造の発光層(GaN障壁層/InGaN井戸層の量子井戸構造)、Mgがドープされたp型GaNからなるp型GaNからなるpクラッド層、Mgがドープされたp型GaNからなるp型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。ただ、この構成と異なる発光素子も使用できることは

いうまでもない。

pオームイック電極は、p型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのpオームイック電極上の一部にpパッド電極が形成される。

5 また、n電極は、エッティングによりp型コンタクト層から第1のGaN層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

なお、第1の実施の形態では多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えばInGaNを利用した単一量子井戸構造や多重量子井戸構造としてもよいし、Si、Zn等がドープされたGaNを利用してもよい。

10 また、発光素子の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420 nmから490 nmの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360～550 nmに発光波長を有しているものを使用することができる。特に、本発明の発光装置を紫外光LED発光装置に適用した場合、励起光の吸収変換効率を高めることができ、透過紫外光を15 低減することができる。

20 図1に示す第1の実施の形態に係る半導体発光装置は、パッケージ1中央の凹部に半導体発光素子2を取り付け、発光素子2の電極とパッケージ1の電極はワイヤー3で接続されている。パッケージ1中央の凹部には、蛍光体を分散させたバインダーを所定の量だけ封入し、蛍光体層4を形成している。半導体発光素子2の発光は一部は蛍光体層4を透過し、一部は蛍光体層4によってより長波長の光に変換され、透過光と変換光が合わされて半導体発光装置の発光となる。蛍光体層4の調整により、白色を初めとする種々の色度の半導体発光装置が形成される。

[第2の実施の形態に係る発光装置]

25 次に、図10に第2の実施の形態に係る発光装置を示す。この発光装置は、発光素子10と、L-M-N:R、または、L-M-O-N:R (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表される窒化物系蛍光材料およびN元素を含有するとともに窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材

料とから構成される窒化物系蛍光体11aと、窒化物系蛍光体11aを含む透光性材料11bからなる蛍光部材11とを備える。

例えばLEDから構成される発光素子10が、マウントリード13a上部に配置されたカップのほぼ中央部にダイポンドすることによって載置される。発光素子10に形成された電極は導電性ワイヤ14によってリードフレーム13のマウントリード13aおよびインナーリード13bに導電接続される。発光素子10において発光された光の少なくとも一部を吸収するとともに吸収した光とは異なる波長の光を発光する窒化物系蛍光材料およびN元素を含有するとともに窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料とから構成される窒化物系蛍光体11aを透光性材料11bに含む蛍光部材11が、発光素子10が載置されたカップに配置される。このように発光素子10および蛍光部材11を配置したリードフレーム13が、LEDチップや蛍光物質を外部応力、水分および塵芥などから保護する目的でモールド部材15によってモールドされ、発光装置が構成される。また発光素子10は、上述した第1の実施の形態に用いた発光素子と同じタイプが使用できる。

[蛍光体]

以上の第1、第2の実施の形態で使用される蛍光体は、発光素子から放出された可視光や紫外光を他の発光波長に変換する。吸収光の波長より長波長の光を放出する波長変換材料として蛍光体を使用し、発光素子の発光と蛍光体の変換光の混色により所望の光を外部に放出させることができる。蛍光体は透光性を備えており、例えばLEDの半導体発光層から発光された光で励起されて発光する。好ましい蛍光体としては、ユーロピウムが附括されたYAG系、銀とアルミニウムによって共附括された硫化亜鉛、アルカリ土類窒化珪素蛍光体等のナイトライド系、アルカリ土類酸化窒化珪素蛍光体等のオキシナイトライド系の蛍光体が利用できる。第2の実施の形態においては、蛍光体として紫外光により励起されて所定の色の光を発生する蛍光体を用いている。

本発明の第1の実施の形態において、蛍光体が水等の溶媒により水和される性質であったり、さらには溶けやすい水溶性のものであっても、後述するコーティングを施すことによって不溶質化させて使用することができる。なお本明細書において水和性の蛍光体とは、水に完全に溶ける必要はなく、蛍光体の成分元素が

5 蛍光体表面の水和により部分的に分解、もしくは溶出するものも含む。例えばL-M-N:R、あるいはL-M-O-N:R (LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上であり、MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上であり、かつNは窒素、Oは酸素であって、Rは希土類元素である) で簡易的に表される窒化物系の蛍光体において、コーティングにより好適に利用できる。

10 また、上記水溶性の蛍光体としては、簡易的にL-Mg-Al-O:R、あるいはL-P-O-H:R、さらにはL-Al-O:RやL-Si-O:R (LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上であり、MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上であり、Hはハロゲン元素、Mgはマグネシウム、Pはリン、Alはアルミニウム、Siはケイ素であり、Rは希土類元素である) で表されるアルミネート系、アパタイト系、シリケート系蛍光体においても同様にコーティングによって好適に利用できる。このように、本発明の第1の実施の形態は、水溶性蛍光体でも不溶質化して好適に使用することができるという優れた特長を実現する。

15 より具体的な蛍光体としては、例えば、規則的な結晶成長形状としてほぼ六角形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行うBaMgAl₁₀O₁₇:Euで表されるユウロピウム付活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行う(Ca, Sr, Ba)₅(PO₄)₃Cl:Euで表されるユウロピウム付活ハロリン酸カルシウム系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ立方体形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行う(Ca, Sr, Ba)₂B₅O₉C₁:Euで表されるユウロピウム付活アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、青緑色領域の発光を行う(Sr, Ca, Ba)Al₂O₄:Eu、または(Sr, Ca, Ba)₄Al₁₄O₂₅:Euで表されるユウロピウム付活アルカリ土類アルミネート系蛍光体、緑色領域の発光を行う(Mg, Ca, Sr, Ba)Si₂O₂N₂:Euで表されるユウロピウム付活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、緑色領域の発光を行う(Ba, Ca, Sr)₂SiO₄:Euで表されるユウロピウム付活アルカリ土類マグネシウムシリケート系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほ

5 ほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、黄色領域の発光を行う $(Y, Gd)_3(A_1, Ga)_5O_{12}$: Ce 等で表される希土類アルミニ酸塩である YAG 系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、赤色領域の発光を行う $(Y, La, Gd, Lu)_2O_2S$: Eu で表されるユウロピウム付活希土類オキシカルユゲナイト系蛍光体等が挙げられるが、これらに限定されず、その他劣化対策を施した硫化物系蛍光体を用いてもよい。

10 上記蛍光体の、例えばユウロピウム付活アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、ユウロピウム付活アルカリ土類アルミネート系蛍光体、ユウロピウム付活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、YAG 系蛍光体およびユウロピウム付活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体等は、B 元素を含有させ、結晶性を良好とし粒径を大きくしたり結晶形状を調整することが好ましい。これによつて、発光輝度の向上を図ることができる。また、他の蛍光体も B 元素を含有させて同様な効果を得ることが可能である。

15 また、蛍光体には、N を含み、O を選択的に含み、かつ Be、Mg、Ca、Sr、Ba および Zn から選択された少なくとも 1 つの元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr および Hf から選択された少なくとも 1 の元素とを含み、Eu および/または希土類元素で付活された窒化物系蛍光体が好適に使用される。すなわち、簡易的に L-M-N : R、または L-M-O-N : R で構成元素が表される結晶質の蛍光体である。結晶構造は、例えば、 $Ca_2Si_5N_8$ は单斜晶、 $Sr_2Si_5N_8$ 、 $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5N_8$ は斜方晶、 $Ba_2Si_5N_8$ は单斜晶をとる。

20 より詳しくは、一般的に $L_xM_yN_{[(2/3)x+(4/3)y]} : R$ 、または $L_xM_yO_zN_{[(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z]} : R$ で表され、L は Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn からなる群より選ばれる 1 種以上であり、M は C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf からなる群より選ばれる 1 種以上であり、かつ N は窒素、O は酸素であつて、R は希土類元素で表される蛍光体であつて、さらにその組成中には Eu の他、Mg、B、Mn、Cr、Ni 等を含んでもよい。

さらに本蛍光体は、その組成中 60% 以上、好ましくは 80% 以上が結晶質である。一般的には x = 2、y = 5 または x = 1、y = 7 であることが望ましいが、任意の値が使用できる。

微量の添加物中、Bなどは発光特性を減ずることなく結晶性を上げることが可能であり、またMn、Cuなども同様な効果を示す。またLa、Prなども発光特性を改良する効果がある。その他Mg、Cr、Niなどは残光を短くする効果があり、適宜使用される。その他、本明細書に示されていない元素であっても、
5 10～1000 ppm程度ならば、輝度を著しく減ずることなく添加できる。

Rに含まれる希土類元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち1種以上が含有されていることが好ましいが、Sc、Sm、Tm、Ybが含有されていてもよい。また上記元素以外にも、B、Mn等は輝度を改善する効果があり、含有されていてもよい。これらの希土類元素は、単体の他、酸化物、イミド、アミド等の状態で原料中に混合する。希土類元素は、主に安定な3価の電子配置を有するが、Yb、Sm等は2価、Ce、Pr、Tb等は4価の電子配置も有する。酸化物の希土類元素を用いた場合、酸素の関与が蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生じる場合もある。ただしMnを用いた場合は、MnとOとのフラックス効果により粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができる。
10
15

発光中心として希土類元素であるユウロピウムEuを好適に用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、Eu²⁺を付活剤として用いる。Eu²⁺は、酸化されやすく、3価のEu₂O₃の組成で通常使用されている。しかし、このEu₂O₃ではOの関与が大きく、良好な蛍光体が得られにくい。そのため、Eu₂O₃からOを、系外へ除去したものを使用することがより好ましい。例えば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mnを添加した場合は、その限りではない。

具体的に基本構成元素の例を挙げると、Mu、Bが添加されたCa₂Si₅O₉₁N_{7.9}：Eu、Sr₂Si₅O_{9.1}N_{7.9}：Eu、(Ca_a Sr_{1-a})₂Si₅O_{9.1}N_{7.9}：Eu、CaSi₇O₅N_{9.5}：Eu、さらには希土類が添加されたCa₂Si₅O_{9.5}N_{7.9}：Eu、Sr₂Si₅O_{9.6}N_{7.7}：Eu、(Ca_a Sr_{1-a})₂Si₅O_{9.1}N_{7.9}：Euなどがある。

さらにSr₂Si₅N₈：Eu、Pr、Ba₂Si₅N₈：Eu、Pr、Mg₂Si₅N

8 : Eu, Pr, Zn₂Si₅N₈ : Eu, Pr, SrSi₇N₁₀ : Eu, Pr, BaSi₇N₁₀ : Eu, Ce, MgSi₇N₁₀ : Eu, Ce, ZnSi₇N₁₀ : Eu, Ce, Sr₂Ge₅N₈ : Eu, Ce, Ba₂Ge₅N₈ : Eu, Pr, Mg₂Ge₅N₈ : Eu, Pr, Zn₂Ge₅N₈ : Eu, Pr, SrGe₇N₁₀ : Eu, Ce, BaGe₇N₁₀ : Eu, Pr, MgGe₇N₁₀ : Eu, Pr, ZnGe₇N₁₀ : Eu, Ce, Sr_{1.8}Ca_{0.2}Si₅N₈ : Eu, Pr, Ba_{1.8}Ca_{0.2}Si₅N₈ : Eu, Ce, Mg_{1.8}Ca_{0.2}Si₅N₈ : Eu, Pr, Zn_{1.8}Ca_{0.2}Si₅N₈ : Eu, Ce, Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si₇N₁₀ : Eu, La, Ba_{0.8}Ca_{0.2}Si₇N₁₀ : Eu, La, Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si₇N₁₀ : Eu, Nd, Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si₇N₁₀ : Eu, Nd, Sr_{0.8}Ca_{0.2}Ge₇N₁₀ : Eu, Tb, Ba_{0.8}Ca_{0.2}Ge₇N₁₀ : Eu, Tb, Mg_{0.8}Ca_{0.2}Ge₇N₁₀ : Eu, Pr, Zn_{0.8}Ca_{0.2}Ge₇N₁₀ : Eu, Pr, Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si₆GeN₁₀ : Eu, Pr, Ba_{0.8}Ca_{0.2}Si₆GeN₁₀ : Eu, Pr, Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si₆GeN₁₀ : Eu, Y, Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si₆GeN₁₀ : Eu, Y, Sr₂Si₅N₈ : Pr, Ba₂Si₅N₈ : Pr, Sr₂Si₅N₈ : Tb, BaGe₇N₁₀ : Ce などが製造できるが、これに限定されない。同様に、これらの一般式で記載された蛍光体に、所望に応じて第3成分、第4成分、第5成分等適宜、好適な元素を含有させることも当然考えられるものである。

以上説明した窒化物系蛍光体は、発光素子によって発光された青色光の一部を吸収して黄色から赤色領域の光を発光する。この蛍光体を上記の構成を有する発光装置に使用して、発光素子により発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。特に白色発光装置においては、窒化物系蛍光体と、希土類アルミニン酸塩蛍光体であるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、発光素子により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光することができる。ここで、発光素子により発光された青色系光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の発色光とが混色により青白い白色に発光することができる。したがって、このイットリウム・アルミニウム酸

化物蛍光物質と前記蛍光体とを透光性部材と一緒に混合した蛍光体と、発光素子により発光された青色光とを組み合わせることにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数 R_a が 75 乃至 95 であり色温度が 2000 乃至 8000 K とすることができます。特に好ましい 5 のは、平均演色評価数 R_a が高く、色温度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度および平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質および蛍光体の配合量や各蛍光体の組成比を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特に特殊演色評価数 R_9 の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリ 10 ウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組合せの白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数 R_9 が低く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数 R_9 を高めることができることが解決課題となっていたが、本発明に係る蛍光体をセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質中に含有することにより、特殊演色評価数 R_9 を 40 乃至 70 まで高めることができる。

15 一般に蛍光体は粒子成長が困難で、形状を球状に整える場合には平均粒径が 3 μm 以下の微粒子しか得られなかった。また、大きく成長させた場合においても、処理により多くの微粒子を伴っていた。

20 蛍光体は、平均粒径が 3 μm 以上、好ましくは 5 ~ 15 μm 、さらに好ましくは 10 μm ~ 12 μm とする。微細な蛍光体は分級などの手段で分別し排除し、粒径が 2 μm 以下の粒径の粒子は体積分布で 10 % 以下となるようにする。これによって発光輝度の向上を図ることができるとともに、2 μm 以下の粒径の粒子数を低減することによって光の配向方向の色度ばらつきを低減することができる。

(窒化物系蛍光体の製造方法)

25 次に、図 11 を用いて、窒化物系蛍光体として好適な $(\text{Sr}_a, \text{Ca}_{1-a})_x \text{Si}_y \text{O}_z \text{N}_{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z}$: Eu で $x = 2$ 、 $y = 5$ の製造方法を説明する。ただ、本発明に用いられる窒化物系蛍光体は、この製造方法に限定されない。上記蛍光体には、より好適には Mn が含有されている。

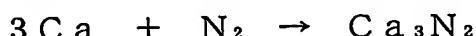
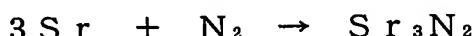
まず原料の Sr、Ca を粉碎する (P1)。原料の Sr、Ca は、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することも

できる。粉碎により得られたSr、Caは、平均粒径が約0.1μmから15μmであることが好ましいが、この範囲に限定されない。またSr、Caの純度は、2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。

一方、原料のSiを粉碎する（P2）。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。酸化マンガン、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO などの化合物が含有されていてもよい。Siも、原料のSr、Caと同様に、アルゴン雰囲気中、もしくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。Si化合物の平均粒径は、約0.1μmから15μmであることが好ましい。

次に、原料のSr、Caを窒素雰囲気中で窒化する（P3）。この反応式を、化1に示す。

化1



Sr、Caを、窒素雰囲気中、600～900℃で約5時間窒化する。Sr、Caは、混合して窒化してもよいし、それぞれ個々に窒化してもよい。これにより、Sr、Caの窒化物を得ることができる。Sr、Caの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する（P4）。この反応式を、化2に示す。

化2



ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800～1200℃、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

Sr、CaもしくはSr-Caの窒化物を粉碎する（P5）。Sr、Ca、Sr-Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、もしくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。同様に、Siの窒化物を粉碎する（P6）。

また、同様に、Euの化合物 Eu_2O_3 、Laの化合物 La_2O_3 を粉碎する（P7）。粉碎後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素および酸化ユロピウムの

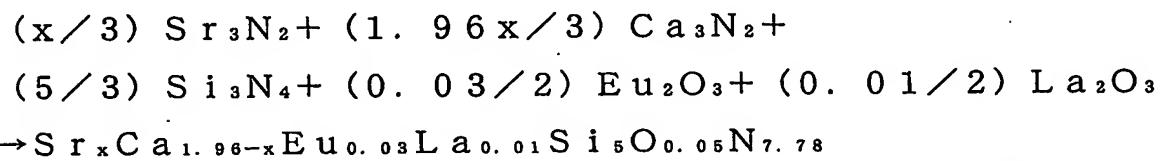
- 20 -

平均粒径は、約0.1μmから15μmであることが好ましい。

上記原料中には、特性を損なわない程度の、および／もしくは結晶性を上げる効果のある少量の不純物元素が含まれていてもよい。上記粉碎を行った後、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃、Laの化合物La₂O₃、Mn化合物を添加し、混合する（P8）。

最後に、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃の混合物、Laの化合物La₂O₃をアンモニア雰囲気中で、焼成する（P9）。焼成により、Mnが添加されたSr-Ca-Si-O-N:Eu, Laで表される蛍光体を得ることができる（P10）。この焼成による基本構成元素の反応式を、化3に示す。このときのMn含有量は、100ppm以下である。

化3



ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

焼成は、情勢温度が1200～1700℃の範囲で行うことができるが、1400～1700℃の焼成温度が好ましい。

以上のように蛍光体を形成することにより、凝集した蛍光体焼成物が得られ、これを粉碎することで破断面を有する蛍光体粒子から構成される窒化物系蛍光体が得られる。ここで破断面とは、蛍光体が断裂し、不規則な多角形や球面、斜面などが部分的あるいはほぼ全面に形成された面をいう。本明細書では、破断面を有する蛍光体粒子を破断粒子と呼び、一方で破断面を有しない蛍光体粒子を成長粒子と呼ぶことがある。蛍光体に破断面を設けることにより、色度、輝度の配向ばらつきを抑えることができる。

破断面は蛍光体粒子の全体もしくは部分的に形成される。ただ、破断面はすべての蛍光体に設ける必要はない。蛍光体の破碎の程度を調整し、破断面を備える蛍光体と破断面の形成されない蛍光体の混合とすることができます。あるいは、形成された破断粒子に成長粒子を混入してもよい。その際、破断粒子と成長粒子とで組成の

異なる蛍光体としてもよい。結果的に蛍光体が部分的に破断面を含むように形成あるいは調整することによって、上述した色度、輝度の配向ばらつきを抑制する効果が得られる。このように形成した蛍光体をふるい、あるいは沈降特性の違い等により分級し、平均粒径を $3 \mu\text{m}$ 以上とし、かつ粒度分布測定で $2 \mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子が体積分布で 10 % 以下とすることが好ましい。

5 [被覆]

本発明の第 1 の実施の形態によれば、蛍光体を被覆材で被覆することで、蛍光体の耐熱性、耐侯性、耐光性を強化することができ、また蛍光体による発光装置内の各素子への悪影響を減らすことができる。ここで被覆とは、蛍光体の粒子表面に粒子の組成と異なる組成の物質を生成して粒子表面を覆う（コーティングする）ことを指す。コーティングによる効果は蛍光体によって程度差があるが、窒化物蛍光体に対して特に効果が顕著である。またコーティングの材質としては、金属酸化物あるいは金属窒化物が好ましい。特にコーティングを蛍光体表面全体に一様に成されている蛍光体で効果が発揮される。コーティングは蛍光体表面に均一に適用することが望ましく、均一であれば薄膜あるいは粒径 $1 \sim 10 \text{ nm}$ の微粒子の凝集によるコーティングであってもよい。均一なコーティングを得るための手法は種々利用できるが、中でも化学気相反応法を採用すると均一なコーティングの蛍光体が得られ易い。

20 コーティングの表面状態は BET 値によって評価できるが、この値がコーティング前の値の $1.0 \sim 10$ 倍程度、好ましくは $1.0 \sim 3.0$ 倍程度とする蛍光体は優れた耐熱性、耐侯性、耐光性を示し、発光装置内の各素子への悪影響も少ない。

またコーティングの厚みについては、 $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは $10 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ を被覆した蛍光体で前述の効果を得られる。 10 nm 以下ではコーティングの効果が顕れず、 500 nm を越えると蛍光体の発光強度が低下するため、上記の範囲内に調整することが好ましい。

25 コーティングの方法には、以下詳述する化学気相反応法を用いる他、気相原料を用いる方法、液相原料を用いる方法などがある。あるいは、エチルシリケートの加水分解によって酸化ケイ素のコーティングを得るゾルゲル法を用いてもよい。ゾルゲル法はシリカを主体とする蛍光体に好適に利用できる。

また別のコーティング方法として、溶液中で金属元素原料、共反応原料、および蛍光体を攪拌し、蛍光体表面に目的のコーティング物質を付着させる、あるいは中間体を付着させて窒素雰囲気下で焼成することで所望のコーティングを得る方法も利用できる。

5 さらに、コーティングとして用いる物質の微粒子と蛍光体を高速攪拌し、蛍光体表面にコーティング物質の微粒子を静電的に付着させる方法も利用可能である。

10 コーティングは、上記手法の一または複数を用いて多層に施すことも可能である。また、被覆前の蛍光体の表面電位が負に帯電していると、コーティングし易くなる。このため、前処理として蛍光体表面を負に帯電させる処理を行うことで、コーティングの工程を容易にできる。前処理にはCVD法と別な方法が利用できる。

15 水溶性の蛍光体をコーティングして浸水したところ、蛍光体が不溶質化していることが確認された。このように水溶性の蛍光体もコーティングによって不溶質化できることが確認されたので、例えば蛍光体を保管する際の耐湿性も向上され、長期保管も可能となる。

また、コーティングによって蛍光体のイオン溶出が防止され、溶出されたイオンと樹脂との反応が抑制されるという効果も得られる。

(N元素を含有する被覆材料による蛍光体の被覆)

20 ここで、窒化物系蛍光材料をN元素を含有する被覆材料によって被覆する実施形態を説明する。上述の窒化物系蛍光材料は耐水性、耐酸性、耐アルカリ性に優れているものの、ペーク劣化しやすい。そのため、本発明の第2の実施の形態に係る窒化物系蛍光体は窒化物系蛍光材料をN元素を含有する被覆材料によって被覆する。N元素を含有する被覆材料としては、窒素とアルミニウム、ケイ素、チタン、ホウ素、ジルコニウム等の金属を含む窒化金属系材料、ポリウレタン、ポリウレア等のN元素を含有する有機樹脂が用いられる。

25 窒化金属系材料の場合、被覆材料の形成方法の一例として、米国特許第6,064,150号に記載されている窒化アルミニウムを形成するCVDが挙げられる。例えば、流動床付き加熱炉において、CVDを用いて、窒化物系蛍光材料にAIN等の窒化金属あるいはAlON等の金属酸窒化物などの窒化金属系材料からなる被

覆材料を形成することができる。この他にも、アルキルシラン等の金属アルキル類、アンモニア等の窒素化合物などを用いて窒化物系蛍光体粒子に窒化金属系材料を被覆材料として形成できる。窒化ケイ素系材料の場合は、ケイ素供給源としてシランを用いることもできる。本明細書において、窒化金属系材料とは、窒化金属だけでなく、金属酸窒化物等のN元素を含むアルミニウム、ケイ素、チタン、ホウ素、ジルコニウム、ガリウム、ハウニウム等の金属の化合物をいう。組成式としては、 AlN 、 GaN 、 Si_3N_4 、 BN 、 Ti_3N_4 、 Zr_3N_4 、 Hf_3N_4 等が挙げられる。さらに、 α -サイアロン、 β -サイアロン系の酸窒化物、各種オキシナイトライドガラス、若しくは蛍光体組成と同型の材料を被覆材料として用いてもよいが、これらに限定されるものでない。

また、溶媒中で尿素、アルミニウム水溶液および窒化物系蛍光材料を熱搅拌し、窒化物系蛍光材料の表面にこれらを付着させ、窒素雰囲気下で焼成し、窒化アルミニウムあるいはアルミニウム酸窒化物からなる被覆材料を膜状に形成することができる。さらに、溶媒中で尿素、アルミニウム水溶液および窒化物系蛍光材料を熱搅拌し、窒化物系蛍光材料の表面にこれらを付着させ、窒素雰囲気下でプラズマ焼成し、窒化アルミニウムあるいはアルミニウム酸窒化物からなる被覆材料を膜状に形成することもできる。

また、窒化物系蛍光材料に窒化金属系材料膜と金属酸化物等の酸化物材料膜とを形成してもよい。この場合、窒化物系蛍光材料側に窒化金属系材料膜を形成し、外側に酸化物材料膜を形成することが好ましい。窒化物系蛍光材料に窒素をより効果的に供給できるからである。さらに、窒化物系蛍光材料側から AlN 、 $AlON$ 、 Al_2O_3 等、窒化金属、金属酸窒化物、酸化物の順に形成し、特にこれらを傾斜膜として形成することより好ましい。また、窒化物系蛍光材料を、N元素を含む被覆材料膜を少なくとも一つ含む複数の被覆材料膜で被覆する場合、窒化物系蛍光材料から順に屈折率の高い材料を形成することが好ましい。蛍光材料で発生した光が外部に放出されやすくなるからである。

また、金属-窒素結合を有する化合物を用いて低温CVD反応を行うことにより窒化金属系材料を形成することができる。金属-窒素結合を有する化合物としては、アルミニウム、ケイ素、チタン、ホウ素、ジルコニウムのメチルアミノ錯体

(例えばテトラキスジメチルアミノチタニウム) が挙げられる。また、蒸着、スパッタリング、メカニカルアロイング、沈殿後の雰囲気焼成等の被覆方法を用いて窒化物金属系材料を被覆材料として形成してもよい。ポリウレア、ポリウレタンは、内部 in-situ 重合法、界面重合法によって形成することができる。

5 上述の製造方法によって得られた窒化物系蛍光材料は、従来の赤色発光の蛍光体と比較して、近紫外から青色光励起による効率及び耐久性を向上できたものの、高温、特に 200～300℃あたりから急激に発光効率が低下する。窒化物系蛍光材料が高温時に急激に発光効率が低下する原因として窒化物系蛍光材料の窒素が分解することが考えられ、これら N 元素を含有する被覆材料は窒化物系蛍光材料の窒素の分解を、窒素を供給することによって低減することができる。被覆材料は、窒化物系蛍光体粒子の少なくとも一部を被覆すればよいが、特に粒子全体を被覆するマイクロカプセルとして形成することができる。

10

(蛍光部材)

15 蛍光部材 11 は、発光素子 10 の発光を変換する蛍光体 11a と透光性材料 11b とを混合し、好適にはマウントリード 13a のカップ内に設けられるものである。透光性材料 (コーティング部材) 11b の具体的な材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダなどが用いられる。また、蛍光体とともにフィラー (拡散剤) として、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、炭酸カルシウムなどを含有させてもよい。また、光安定化材料、着色剤や紫外線吸収剤を含有させてもよい。

20

25 蛍光部材 11 は平均粒径 1 μm 以上 10 μm 以下のフィラーをさらに含み、蛍光体の平均粒径が 5 μm 以上 15 μm 以下であることが好ましい。これによって、蛍光体の平均粒径を大きくすることにより発光輝度の向上を図ることができるとともに、蛍光体の平均粒径を大きくすることによる光の配向方向の色度ばらつきをフィラーによって低減することができる。

(発光装置)

例えば少なくとも発光部が半導体から構成される発光素子 (LED チップ) 10 が、マウントリード 13a 上部に配置されたカップのほぼ中央部にダイボンドする

ことによって好適に載置される。リードフレーム13は例えば鉄入り銅によって構成される。発光素子10に形成された電極は導電性ワイヤ14によってリードフレームと導電接続される。導電性ワイヤ14には金を用いており、また電極と導電性ワイヤ14を導電接続するためのバンプにはNiめっきが好適に施される。

5 上述の蛍光体11aと、例えばエポキシ樹脂からなる透光性材料11bをよく混合してスラリーとした蛍光部材11を、発光素子10が載置されたカップに注入する。このとき、蛍光部材11に含まれる蛍光体粒子に1μm以下の微粒子が透光性材料11bに多く含まれるとワイヤ、透光性部材11bのスラリー表面等の特定の部分にこの微粒子が凝集し、色度ばらつきの原因になる。この傾向は、特に破断面を備える比重の軽い蛍光体で顕著である。また、このような微粒子は自己吸収が高く、発光効率が低いことから、これらを排除することが望ましい。本発明の第2の実施の形態における発光装置では、蛍光部材11に含まれる蛍光体粒子を平均粒径が3μm以上、かつ2μm以下の粒径の粒子が体積分布で10%以下とすることによって、配向特性を向上させることができ、さらに発光効率を向上することができるという効果が得られる。

10

15

その後、蛍光体11aが含まれたエポキシ樹脂を加熱し硬化させる。こうしてLEDチップ10上に蛍光体が含まれた透光性材料からなる蛍光部材11を形成しLEDチップ10を固定させる。その後、さらにLEDチップや蛍光体を外部応力、水分および塵芥などから保護する目的でモールド部材15として透光性エポキシ樹脂を好適に形成する。モールド部材15は、砲弾型の型枠の中に色変換部材が形成されたリードフレーム13を挿入し、透光性エポキシ樹脂を混入後、硬化することにより形成される。

20

また、蛍光部材11は、LEDチップ10に直接接触させて被覆させることもできるし、透光性樹脂などを間に介して設けることもできる。この場合、耐光性の高い透光性樹脂を利用することが好ましいことは言うまでもない。

25

本発明の第2の実施の形態に係る窒化物系蛍光体は、発光装置のリフロー時のような高温に曝される場合においても、急激に発光効率が低下することを低減できる。特に、リードと蛍光部材が接触または近接し、リードを介して熱が蛍光体に伝達されやすい発光素子に対して、本発明の第2の実施の形態に係る窒化物系蛍光体

は有用である。

(被覆材料)

図12に、蛍光体粒子を被覆材料で被覆した状態を示す。図12(a)は膜状の被覆材料12で蛍光体粒子11bを被覆した状態を、図12(b)は粒子状の被覆材料12bで蛍光体粒子11bを被覆した状態を、それぞれ示す。この図に示すように、被覆材料は膜状で被覆するマイクロカプセルとする他、粒子で覆うマイクロカプセルとすることもできる。さらに図12(c)は、これらのマイクロカプセルを多層膜で構成した例を示す。被膜材料を多層膜で構成する場合、上述のように蛍光体粒子11bに接する側の被膜材料12cの屈折率を高くする、あるいは外側の被膜材料12dの屈折率を低くすることで、蛍光体粒子11bで生じる光を外部に放出し易くできる。なお、図12(c)では被膜材料を2層で構成した例を示しているが、3層以上の構成とすることもできることは言うまでもない。さらに、上記の図の例では蛍光体粒子の断面図を略円形で示したが、本発明の第2の実施の形態はこの例に限られず、図12(d)に示すように様々な形状の蛍光体粒子11cに被覆材料12eを被膜して利用できる。例えば、蛍光体粒子の成長条件や成長具合等によっては、蛍光体粒子の形状が多角形状あるいは不揃い、不規則な形状となることがある。また破断面を有する蛍光体であっても、上記の実施形態に利用できる。

[第3の実施の形態]

次に、図13を用いて、本発明の第3の実施の形態に係る発光装置を説明する。第3の実施の形態に係る発光装置において用いられる蛍光部材は第2の実施の形態における蛍光部材と同じであり、第2の実施の形態に係る発光装置の違いは、発光装置の構造だけであるので、ここでは第3の実施の形態に係る発光装置の構造についてのみ説明する。

発光層として発光ピークが青色領域にある460nmのInGaN系半導体層を有する発光素子101を用いる。発光素子101には、p型半導体層とn型半導体層とが形成されており(図示せず)、p型半導体層とn型半導体層にはリード電極102へ連結される導電性ワイヤ104が形成されている。リード電極102の外周を覆うように絶縁封止材103が形成され、短絡を防止している。発光素子10

1の上方には、パッケージ105の上部にあるリッド106から延びる透光性の窓部107が設けられている。透光性の窓部107の内面には、蛍光体108を均一に含む透光性材料109が蛍光部材110としてほぼ全面に塗布されている。

5 以上説明した発光装置においては、蛍光部材に、N元素を含有する被覆材料によって被覆された窒化物系蛍光体を用いる例を示したが、 $(Y, Gd)_3(A1, G$
a)₅O₁₂の組成式で表されるYAG系蛍光体等の他の蛍光体を用いてもよい。この場合、他の蛍光体を適宜被覆材料によって被覆することも可能である。

[熱処理条件]

10 蛍光体にコーティングを施した後、適当な雰囲気下でコーティングをより均一にし、蛍光体表面の状態をコーティングを施す前のそれに近づけ、より効果的なコーティングとすることができます。雰囲気の選択は蛍光体によって異なるが、コーティング内の副生成物を揮発させられる程度に反応性があり、かつ蛍光体が雰囲気中で分解・劣化等を起こさないように選択する必要がある。

15 熱処理の温度は、コーティング内の副生成物を揮発させる程に十分高く、かつ蛍光体が損傷を受けない程度に低い必要があり、好ましくは150～500℃、さらに好ましくは200～400℃、最も好ましくは350℃である。熱処理の温度がやや低い分、副生成物の揮発能力が落ちるが、緩やかな条件で長時間、例えば3～10時間かけて処理することで、蛍光体の損傷を最低限に抑えて副生成物を揮発させることができる。

20 図2に示す蛍光体21は、表面に薄膜状のコーティング22が施され、蛍光体が熱、湿度、紫外線等外的要因によって劣化することを防いでいる。また、蛍光体表面からイオンが溶出し、半導体発光素子の他の部材に悪影響を与えることを防いでいる。コーティング22の厚さは、10nm以上100nm以下、さらに好ましくは10nm以上50nm以下である。10nm以下ではコーティングが有効に機能しないのと、100nm以上では蛍光体からの光度が低下するからである。また図25に示す蛍光体21Bは、拡大図に示すように微粒子の凝集によってコーティング22Bを被膜している。

[化学気相反応法]

次に、図4および図5を用いて、化学気相反応法により蛍光体にコーティングす

る手法の一例を説明する。なお、化学気相法によるコーティングの実現は、以下の方法に限られるものではない。化学気相反応法 (chemical vapor deposition; CVD) は気相成長法、化学蒸着法等とも呼ばれる。これは気相原料を用いるコーティング法であり、気体の反応先駆体と気体の共反応体を微粒子表面上で反応させ、反応生成物によって微粒子表面を覆う。化学気相反応法で被膜することで均一なコーティングが得られる。

反応前駆体とは、化学気相反応法において金属化合物によるコーティングを行うための金属原料で、後述する共反応体と反応して目的の金属化合物を得るための物質である。具体的には、アルキル金属や金属ハロゲン化物などが利用できる。

また、本発明に利用できる希土類金属には、TMA、TEA、モノシラン (SiH_4) やジシラン (Si_2H_6) 等のシラン、Y (DPM)₃、Gd (DPM)₃、TMG、TMI などが挙げられる。

また共反応体とは、反応前駆体として微粒子表面に供給された金属化合物を反応させ、目的の金属化合物にせしめるための物質である。具体的には酸素、アンモニアなどが利用できる。

図4に、化学気相反応法を実現する装置の概略を示す。この図に示す装置では、傾斜を付けた反応容器31に蛍光体32を入れ、この蛍光体32には反応先駆体を導入する導入管33を蛍光体中に挿入し、共反応体を導入する導入管34をヒータ35によって加熱される高温部37まで導入する。反応前駆体は不活性ガスによって希釈されていてもよい。反応容器31は底部に攪拌棒38が取り付けられており、反応容器31の回転によって蛍光体32は反応中攪拌され続けている。導入管33から導入されるガス総流量は蛍光体32が高温域37まで舞い上がる程度にする。低温部36は蛍光体表面に反応先駆体が十分吸着する程度に低温に保たれ、高温部37は反応前駆体が分解する温度以上に保たれ、蛍光体32が低温部36と高温部37を巡回するようにして低温部での反応前駆体の蛍光体表面への吸着と、高温部での共反応体との反応を繰り返す。低温部が高温になると反応前駆体が分解し、また高温部が低温に成ると反応前駆体の分解が不十分となり、コーティングに副生成物が混入してしまう。

また他の化学気相反応法を実現する装置の例として、図5に示す装置では、傾斜

5 を付けた反応容器 4 1 に蛍光体 4 2 を入れ、この蛍光体 4 2 には反応前駆体を導入する導入管 4 3 を蛍光体中に挿入し、共反応体を導入する導入管 4 4 を蛍光体 4 2 のやや上方まで導入する。反応前駆体も共反応体もヒータ 4 5 によって加熱される同じ温度領域に導入される。反応前駆体は不活性ガスによって希釈されてもよい。反応容器 4 1 は底部に攪拌棒 4 8 が取り付けられており、反応容器 4 1 の回転によって蛍光体 4 2 は反応中攪拌され続けている。導入管 4 3 から導入されるガス総流量は、蛍光体 4 2 が少し舞い上がる程度にする。ヒータ 4 5 に加熱される領域は反応前駆体が自発分解せず、且つ蛍光体表面に十分吸着する程度に低温に保つ。10 蛍光体を軽く舞い上がらせ続け、反応前駆体の蛍光体表面への吸着と共反応体との反応を繰り返す。加熱される領域が高温になると蛍光体表面から離脱した反応前駆体が共反応体と反応し、生成物の凝集体が蛍光体表面に付着することになり、コーティングは不均一になる。

実施例 1

15 以下、図 5 の蛍光体製造装置を用いて蛍光体にコーティングを施し、発光装置として LED を作成してその特性を測定した。まず図 5において、反応容器 4 1 にステンレス製容器、蛍光体 4 2 にシリコンナイトライド蛍光体 (Sr₂Si₅N₈ : Eu) 30 g、反応前駆体にトリメチルアルミニウム (TMA)、共反応体に酸素を用いた。TMA は恒温槽 4 9 中で 27 °C に保たれたバブラー 4 10 に蓄えられており、窒素によってバーリングされて導入管 4 3 に導入される。また TMA の希釈用に別途窒素の配管 4 11 を設け、導入管 4 3 の直前で TMA の配管と合流させた。ヒータ 4 5 の温度を 50 °C に保ち、TMA / N₂ を 0.1 L / min、N₂ を 0.25 L / min、O₂ を 0.25 L / min の流量で 4 hr 反応を続けた。

20 図 6 に実施例 1 に係る蛍光体の被覆前後の表面状態を示す電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。この図において、(a) はコーティング前、(b) はコーティング後の蛍光体表面をそれぞれ示している。このように、反応後は蛍光体表面にほぼ一様にアルミナ (Al₂O₃) のコーティングが成されていることが判った。このサンプルと、コーティングを施さなかったサンプルを使った LED を作製し、室温で駆動電流 20 mA、60 mA (定格 20 mA) にてライフ特性を調べ

- 30 -

た。図7および図8に、時間経過と共に出力が変化する様子を示す。これらの図に示すように、出力の維持率でコーティングを施したサンプルがコーティングを施していないサンプルよりも6～7%上回っていた。また、湿度85%、85℃で駆動電流20mAにてライフ特性を調べた。図9に、同じく時間経過と共に出力が変化する様子を示す。この図に示すように出力の維持率でコーティングを施したサンプルが6%上回っていた。また、実施例で得られた蛍光体の特性を、表1にそれぞれ示す。ここでは蛍光体の特性として色度x y、輝度Y、BET値、表面をコーティングしているAlの比率、被膜後の蛍光体をSEMで目視した状態およびサンプルの流動性を測定した。ここで輝度Yは被覆前を100としたときの相対値で示している。またNDやーは測定、検出できない状態を示している。さらに各実施例の欄に続けて、比較例として被覆前の蛍光体について同様の特定を測定した結果を示した。

15

20

25

表 1

lot. no	粉体性				分析 表面 AI	解析		
	x	y	輝度 Y	BET /m ² g-1		SEM目視	サンプル 流動性	
5	実施例1	0.629	0.363	107.5	3.5	1.20%	ほぼ均一にコート されている	良好
10	実施例2	0.632	0.36	103	6.67	0.86%	ほぼ均一にコート されている	良好
15	被覆前	0.632	0.36	100	0.59	ND	-	-
20	実施例3	0.631	0.361	101.2	7.48	1.40%	ほぼ均一にコート されている	良好
被覆前	0.629	0.363	100	0.56	ND	-	-	
実施例4	0.634	0.359	103.1	18.6	1.40%	ほぼ均一にコート されている	良好	
被覆前	0.634	0.359	100	0.4	ND	-	-	
実施例5	0.597	0.396	99.5	8.68	0.56%	ほぼ一様にコー ト。一部粒状	良好	
被覆前	0.596	0.398	100	0.71	ND	-	-	
実施例6	0.083	0.502	103.7	6.85	1.60%	分厚く付着	良好	
被覆前	0.084	0.499	100	1.30	ND	-	-	
実施例7	0.147	0.055	99.8	2.08	0.68%	ほぼ均一にコート されている	ふつう	
実施例8	0.147	0.055	99.7	1.18	0.68%	ほぼ均一にコート されている	ふつう	
被覆前	0.147	0.054	100	1.31	0.33%	ほぼ均一にコート されている	-	
実施例9	0.14	0.361	101.8	1.4	0.15%	分厚く付着	良好	
被覆前	0.139	0.361	100	0.95	ND	-	-	

さらに試料 200 mg の粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には-0.42 μC であったものが、コーティング後には +0.11 μC となっていた。一方、コーティングを施す前後のサンプルについて、試料 1 g をイオン交換水 20 ml に分散し、攪拌を続けて一定時間おきに電気伝導度を調べたところ、コーティング後のサンプルの電気伝導度はコーティング前のサンプルのそれの約 35 % であった。また、この試験後の上澄み液を分析して可溶性試験を行ったところ、コーティングのない蛍光体と比較して Si の溶出に顕著な差が見られた。

実施例 2

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体($\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{N}_8$: Eu)50g、反応前駆体にトリメチルアルミニウム(TMA)、共反応体に窒素でバブリングされた水蒸気を用いた。TMAは恒温槽49中で27℃に保たれたバブラー410に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させた。ヒータ45の温度を50℃に保ち、TMA/ N_2 を0.1L/min、 N_2 を0.25L/min、 H_2O を0.20L/min、25℃の流量で8hr反応を続けた。この測定結果を調べると、反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。得られた蛍光体の特性は、表1に示すとおりである。

実施例3

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体($\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{N}_8$: Eu)50g、反応前駆体にトリメチルアルミニウム(TMA)、共反応体に酸素を用いた。TMAは恒温槽49中で27℃に保たれたバブラー410に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させた。水蒸気は、25℃の恒温槽に保たれたバブラーに窒素をバブリングして導入した。ヒータ45の温度を50~250℃に保ち、TMA/ N_2 を0.1L/min、 N_2 を0.25L/min、 O_2 を0.25L/minの流量で6hr反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1に示す通りである。試料200mgの粉体帶電量を測定したところ、コーティング前には-0.31 μC であったのが、コーティング後には+0.10 μC となっていた。

一方、コーティングを施す前後のサンプルについて、試料1gをイオン交換水20mlに分散し、攪拌を続けて一定時間おきに電気伝導度を調べたところ、コーティング後のサンプルの電気伝導度はコーティング前のサンプルの約20%であった。また、この試験後の上澄み液を分析して可溶性試験を行ったところ、コ

- 33 -

コーティングのない蛍光体と比較してSrとSiの溶出に顕著な差が見られた。

実施例4

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体($(Sr, Ca)_2Si_5N_8: Eu$)25g、反応前駆体にトリメチルアルミニウム(TMA)、共反応体に酸素を用いた。TMAは恒温槽49中で27°Cに保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバーピングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させた。水蒸気は、25°Cの恒温槽に保たれたバブラーに窒素をバーピングして導入した。ヒータ45の温度を50°Cに保ち、TMA/N₂を0.1L/min、N₂を0.25L/min、O₂を0.25L/minの流量で3hr反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にはほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。試料200mgの粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には-0.34μCであったのが、コーティング後には+0.10μCとなっていた。

一方、コーティングを施す前後のサンプルについて、試料1gをイオン交換水20mlに分散し、攪拌を続けて一定時間おきに電気伝導度を調べたところ、コーティング後のサンプルの電気伝導度はコーティング前のサンプルのそれの約20%であった。また、この試験後の上澄み液を分析して可溶性試験を行ったところ、コーティングのない蛍光体と比較してSrとSiの溶出に顕著な差が見られた。

実施例5

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にオキシナイトライド蛍光体($Ca_2Si_5N_8: Eu$)20g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25°Cに保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバーピングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50~250°Cに保ち、TMA/N₂を0.1L/min、N₂を0.25L/min、O₂を0.25L/minの流量で1.5

h r 反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

実施例6

5 図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にオキシナイトライド蛍光体 ($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu) 30 g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50~250℃に保ち、TMA/N₂を0.1 L/min、N₂を0.25 L/min、O₂を0.25 L/minの流量で4 h r 反応を続けた。

10 反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

実施例7

15 図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にBAM蛍光体 ($\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$: Eu) 50 g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50~250℃に保ち、TMA/N₂を0.1 L/min、N₂を0.25 L/min、O₂を0.25 L/minの流量で8 h r 反応を続けた。

20 反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

実施例8

25 図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にBAM蛍光体 ($\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$: Eu) 50 g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられて

- 35 -

おり、窒素によってバーリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/N₂を0.1L/min、N₂を0.25L/min、O₂を0.25L/minの流量で30hr反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになつた。

実施例9

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42に蓄光蛍光体(SrAl₄O₇:Eu, Dy)100g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバーリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/N₂を0.1L/min、N₂を0.25L/min、O₂を0.25L/minの流量で12hr反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになつた。試料200mgの粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には+0.088μCであったのが、コーティング後には+0.036μCとなつてゐた。

実施例10

次に実施例10として、蛍光体上に酸化ガドリニウムのコーティングを形成する例を説明する。図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体((Sr_xCa_{1-x})₂Si₆N₈:Eu、0≤x≤1.0)50g、反応前駆体にGd(DPM)₃(ガドリニウムトリスジビパロイルメタナート)、共反応体に酸素を用いる。Gd(DPM)₃は恒温槽49中で50～150℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバーリングされて導入管43に導入される。またGd(DPM)₃の希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45

の温度を50～250℃に保ち、Gd (DPM)₃/N₂を0.1L/min、N₂を0.25L/min、O₂を0.25L/minの流量で所定の時間反応させることで、蛍光体上に酸化ガドリニウムのコーティングを形成できる。

実施例11

5 また実施例11として、蛍光体上に酸化イットリウムのコーティングを形成する例を説明する。図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体 ((Sr_xCa_{1-x})₂Si₆N₈: Eu, 0≤x≤1.0) 50g、反応前駆体にY (DPM)₃ (イットリウムトリスジピバロイルメタナート)、共反応体に酸素を用いる。Y (DPM)₃は恒温槽49中で50～150℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバーリングされて導入管43に導入される。またY (DPM)₃の希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でY (DPM)₃の配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、Y (DPM)₃/N₂を0.1L/min、N₂を0.25L/min、O₂を0.25L/minの流量で所定の時間反応させることで、蛍光体上に酸化イットリウムのコーティングを形成できる。

10

15

実施例12

さらに実施例12として、蛍光体上に窒化アルミニウムまたは酸窒化アルミニウムのコーティングを形成する例を説明する。図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体 ((Sr_xCa_{1-x})₂Si₆N₈: Eu, 0≤x≤1.0) 50g、反応前駆体にTMA、共反応体にアンモニアを用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバーリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/N₂を0.1L/min、N₂を0.25L/min、NH₃を0.25L/minの流量で所定の時間反応させることで、蛍光体上に窒化アルミニウムまたは酸窒化アルミニウムのコーティングを形成できる。

20

25

産業上の利用可能性

- 37 -

本発明の発光装置、蛍光体および蛍光体の製造方法は、照明用光源、L E Dディスプレイ、携帯電話機等のバックライト光源、信号機、照明式スイッチ、車載用ストップランプ、各種センサおよび各種インジケータ等に利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 発光素子と、

前記発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換する蛍光体とを備える発光装置であって、

5 前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする発光装置。

2. 請求項1に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする発光装置。

10 3. 請求項1に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする発光装置。

4. 請求項1から3のいずれかに記載の発光装置であって、前記被膜材を構成する金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上からなることを特徴とする発光装置。

5. 請求項1から4のいずれかに記載の発光装置であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする発光装置。

6. 請求項1から5のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光装置。

20 7. 請求項1から5のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光装置。

8. 請求項1から7のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆された蛍光体のBET値が被覆前の1.0～10倍であることを特徴とする発光装置。

9. 請求項1から8のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆の平均厚さが25 10nm～500nmであることを特徴とする発光装置。

10. 請求項1から13のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする発光装置。

11. 発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための発光素子用蛍光体であって、

前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする発光素子用蛍光体。

12. 請求項11に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする発光素子用蛍光体。

13. 請求項11に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする発光素子用蛍光体。

14. 請求項11から13のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被膜材を構成する金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上からなることを特徴とする発光素子用蛍光体。

15. 請求項11から14のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする発光素子用蛍光体。

16. 請求項11から15のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光素子用蛍光体。

17. 請求項11から16のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光素子用蛍光体。

18. 請求項11から17のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆された蛍光体のBET値が被覆前の1.0～10倍であることを特徴とする発光素子用蛍光体。

19. 請求項11から18のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆の平均厚さが10nm～500nmであることを特徴とする発光素子用蛍光体。

20. 請求項11から19のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体の被覆前の表面電位が負に帯電していることを特徴とする発光素子用蛍光体。

21. 請求項11から20のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする発光素子用蛍光体。

22. 発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための発光素子用蛍光体の製造方法であって、

反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、

前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて金属酸化物を被膜する工程と

を備えることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

23. 発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための
5 発光素子用蛍光体の製造方法であって、

反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、

前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて、化学気相反応法によって
金属窒化物を被膜する工程と

を備えることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

10 24. 請求項22または23に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記
反応前駆体が有機金属であることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

25. 請求項24に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記有機金属の
金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上から
成ることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

15 26. 請求項22から25のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であつ
て、前記共反応体が酸素、水蒸気またはアンモニアのいずれかであることを特徴と
する発光素子用蛍光体の製造方法。

27. 請求項22から26のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であつ
て、さらに被覆後の発光素子用蛍光体を非酸化雰囲気中で熱処理する工程を備える
20 ことを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

28. 請求項27に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記熱処理の温
度範囲が150～1000℃であり、その時間が3～10時間であることを特徴と
する発光素子用蛍光体の製造方法。

29. 第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペ
クトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体で
25 あって、

前記蛍光体は、N (Nは窒素である。) を含有する窒化物系蛍光材料と、

前記窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料と、

から構成されることを特徴とする窒化物系蛍光体。

30. 請求項29に記載の窒化物系蛍光体であって、前記被覆材料は窒化金属系材料もしくは酸窒化金属系材料であることを特徴とする窒化物系蛍光体。

31. 請求項29または30に記載の窒化物系蛍光体であって、前記被覆材料はマイクロカプセルを形成することを特徴とする窒化物系蛍光体。

5 32. 請求項29から31のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記被覆材料は、複数の異なる材質からなる多層構造とすることを特徴とする窒化物系蛍光体。

10 33. 請求項32に記載の窒化物系蛍光体であって、前記多層構造の被覆材料は、前記蛍光体側の屈折率を高く、表面側の屈折率を低くすることを特徴とする窒化物系蛍光体。

15 34. 請求項29から33のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体が、 $L - M - N : R$ 、または $L - M - O - N : R$ (L はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表される窒化物系蛍光体であることを特徴とする窒化物系蛍光体。

20 35. 請求項29から34のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体が、 $L_x M_y N_{\lfloor (2/3) x + (4/3) y \rfloor} : R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\lfloor (2/3) x + (4/3) y - (2/3) z \rfloor} : R$ (L はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする窒化物系蛍光体。

25 36. 請求項29から35のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体が、 $L_x M_y N_{\lfloor (2/3) x + (4/3) y \rfloor} : R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\lfloor (2/3) x + (4/3) y - (2/3) z \rfloor} : R$ ($0.5 \leq x \leq 3, 1.5 \leq y \leq 8, 0 \leq z \leq 3$; LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする窒化物系蛍光体。

- 42 -

37. 請求項29から36のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体が、 $L_xM_yN_{\lceil(2/3)x+(4/3)y\rceil}:R$ 、または $L_xM_yO_zN_{\lceil(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z\rceil}:R$ ($x=2, 4, 5 \leq y \leq 6, 0, 0.01 < z < 1.5$ 、または $x=1, 6, 5 \leq y \leq 7, 5, 0, 0.01 < z < 1.5$ 、または $x=1, 1, 5 \leq y \leq 2$)

5 5、 $1.5 \leq z \leq 2.5$; LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする窒化物系蛍光体。

10 38. 請求項29から37のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体が、 $Ca_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}:Eu$ 、 $Sr_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}:Eu$ 、 $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5O_{0.1}N_{7.9}:Eu$ 、 $SrSi_2O_2N_2:Eu$ 、または $CaSi_2O_2N_2:Eu$ で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする窒化物系蛍光体。

15 39. 請求項35から38のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを特徴とする窒化物系蛍光体。

40. 請求項29から39のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体がB元素を含有することを特徴とする窒化物系蛍光体。

41. 請求項29から40のいずれかに記載の窒化物系蛍光体を含む透光性材料からなる蛍光部材と、

20 発光素子とを備え、

前記発光素子からの光の少なくとも一部を前記蛍光部材が吸収し異なる波長を有する光を発光するよう構成されてなる発光装置。

1 / 8

図1

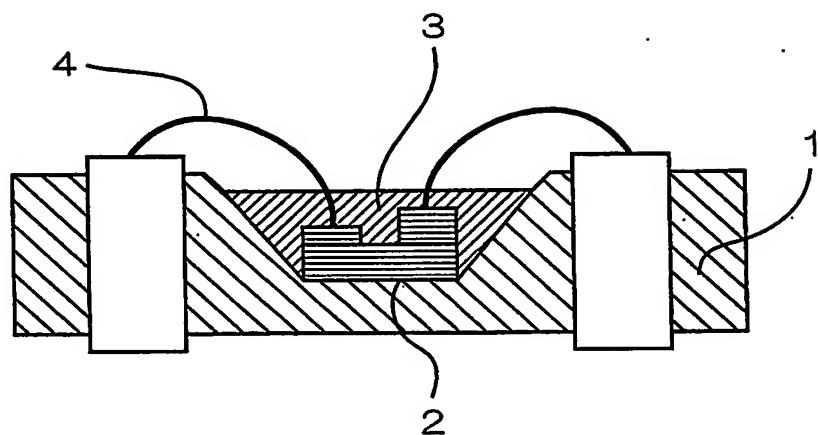


図2

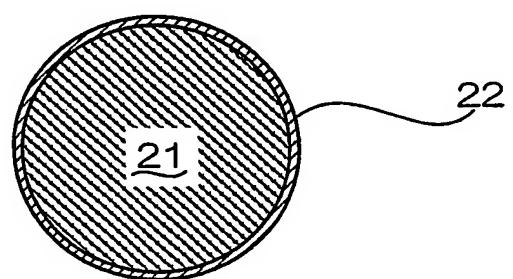
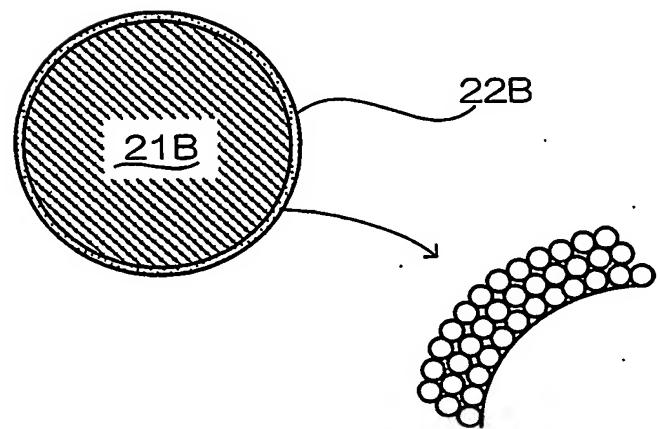
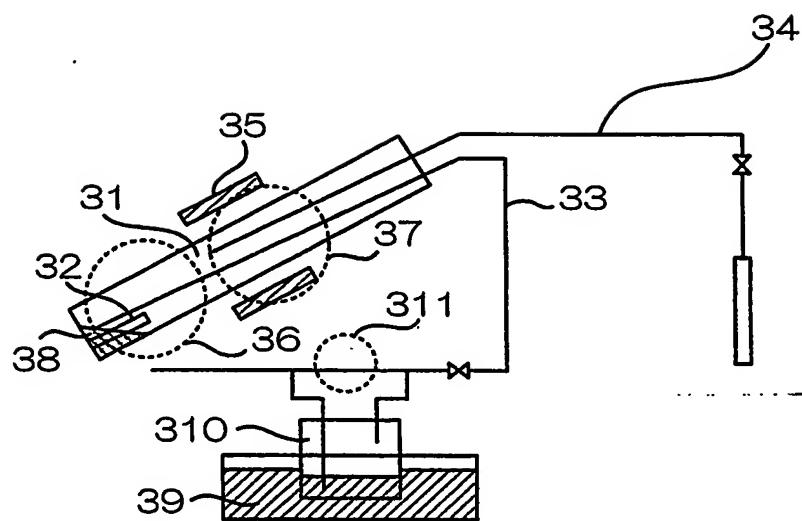


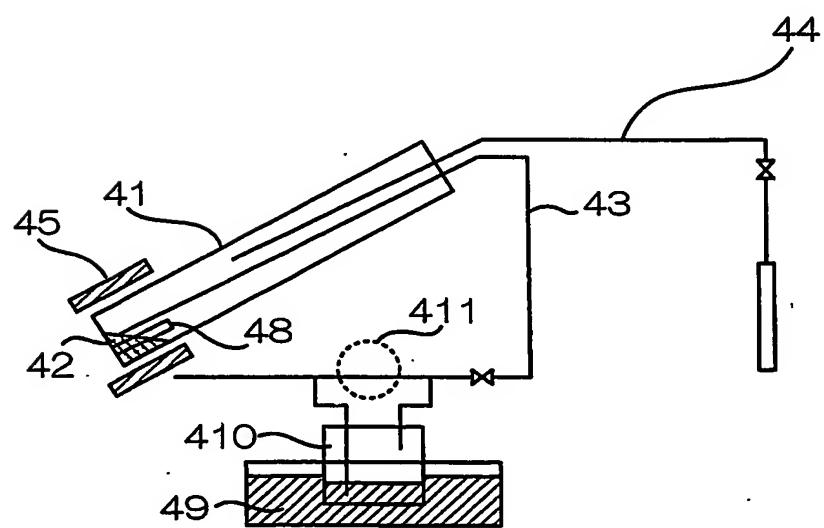
図3



4



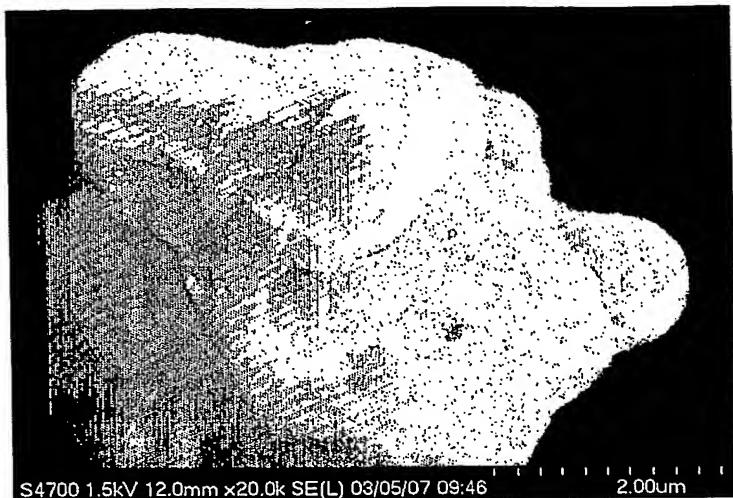
四 5



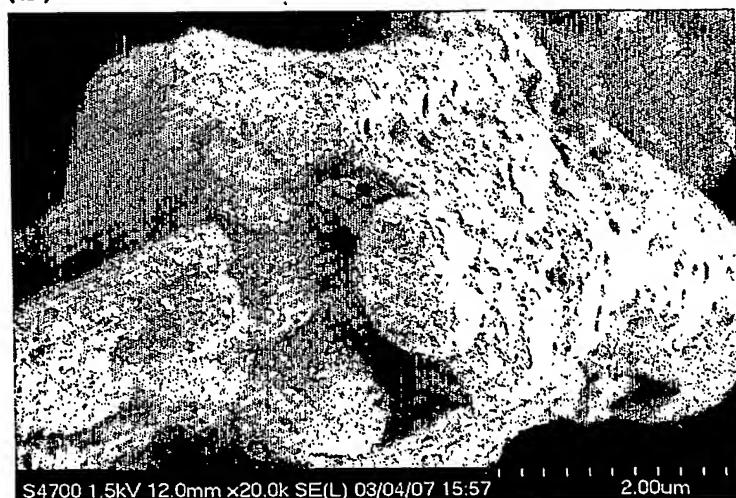
BEST AVAILABLE COPY

3 / 8

図6 (a)



(b)



4/8

図7

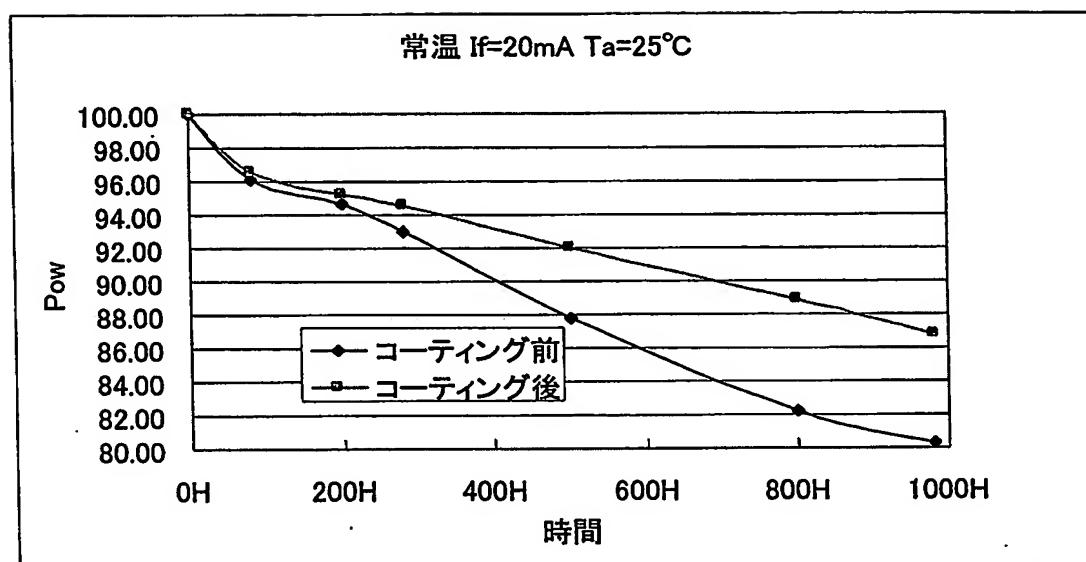
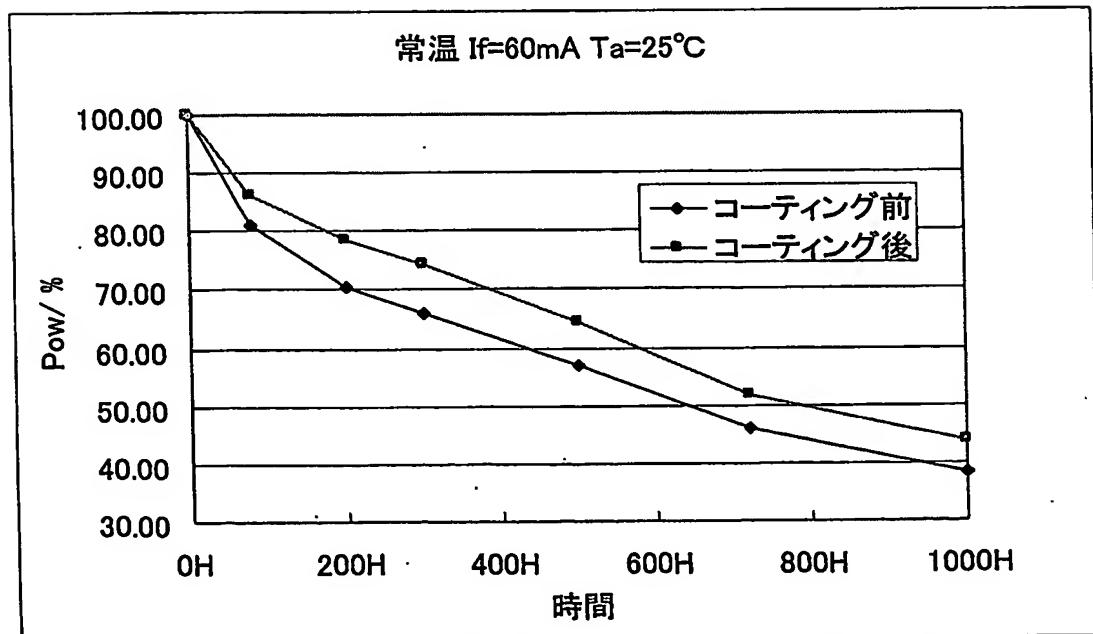


図8



5/8

図9

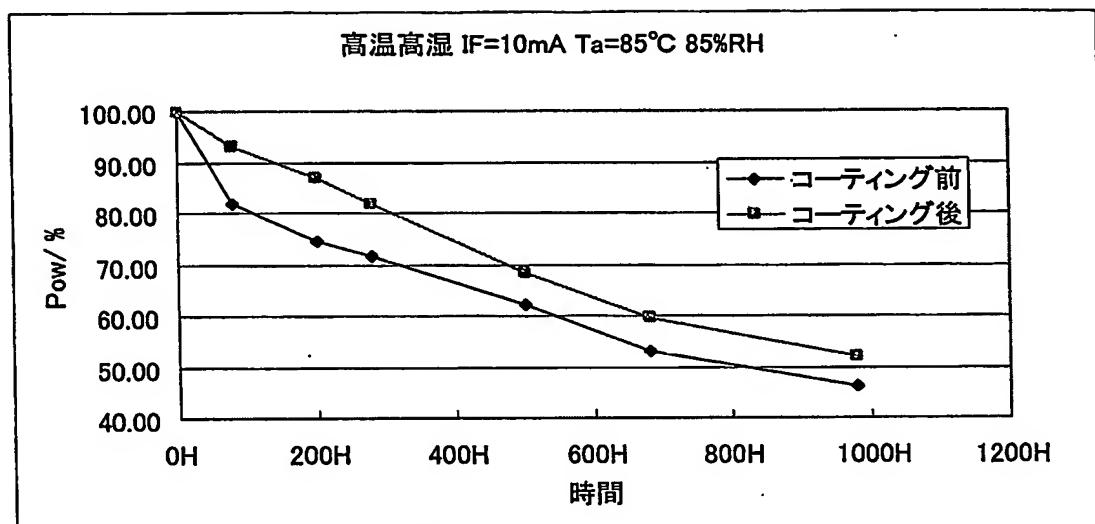
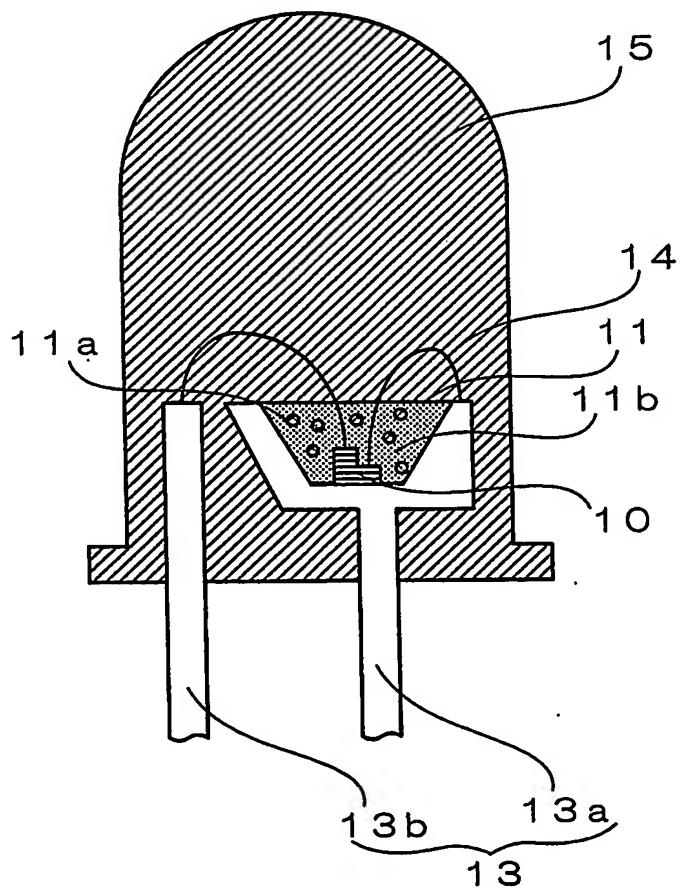
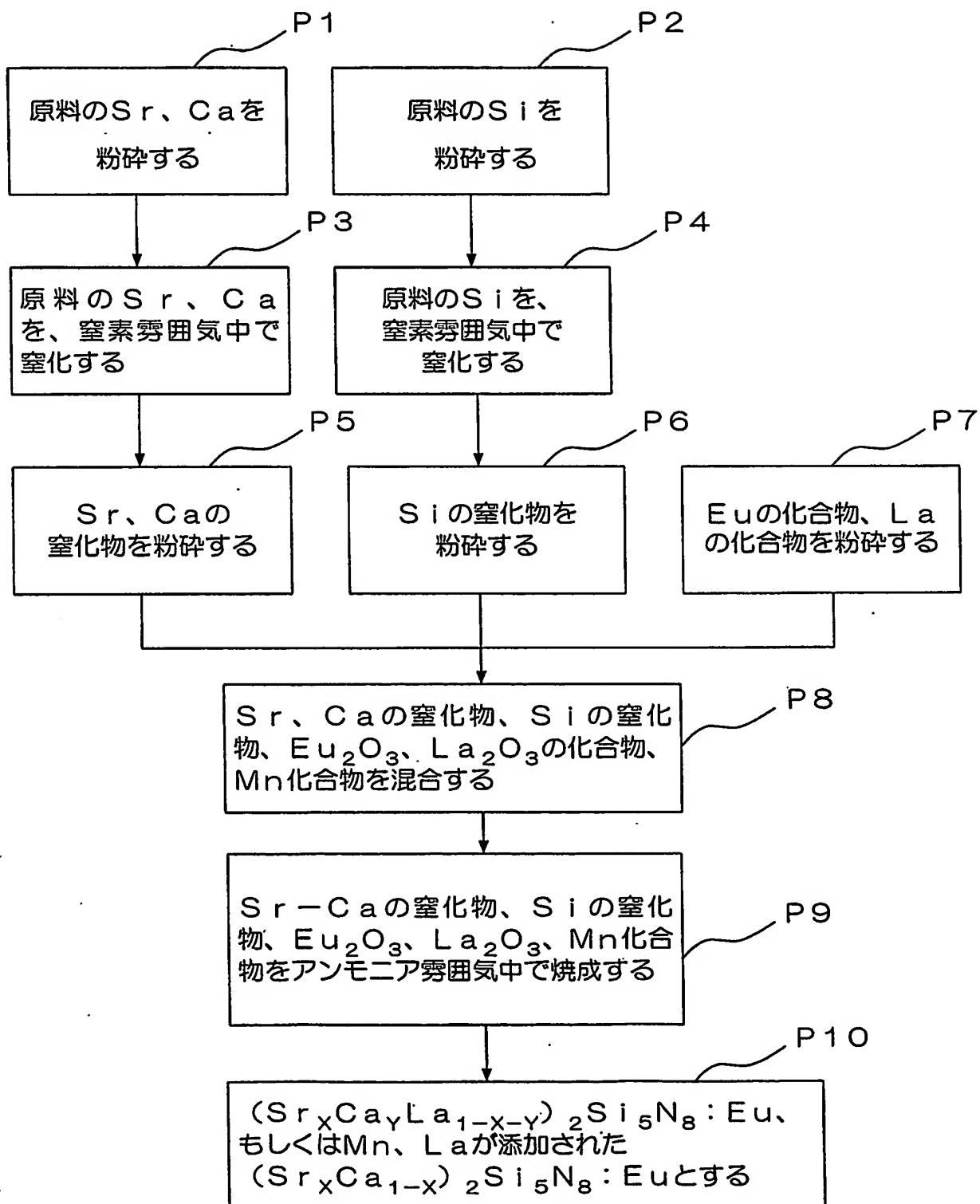


図10



6/8

図11



7/8

図12

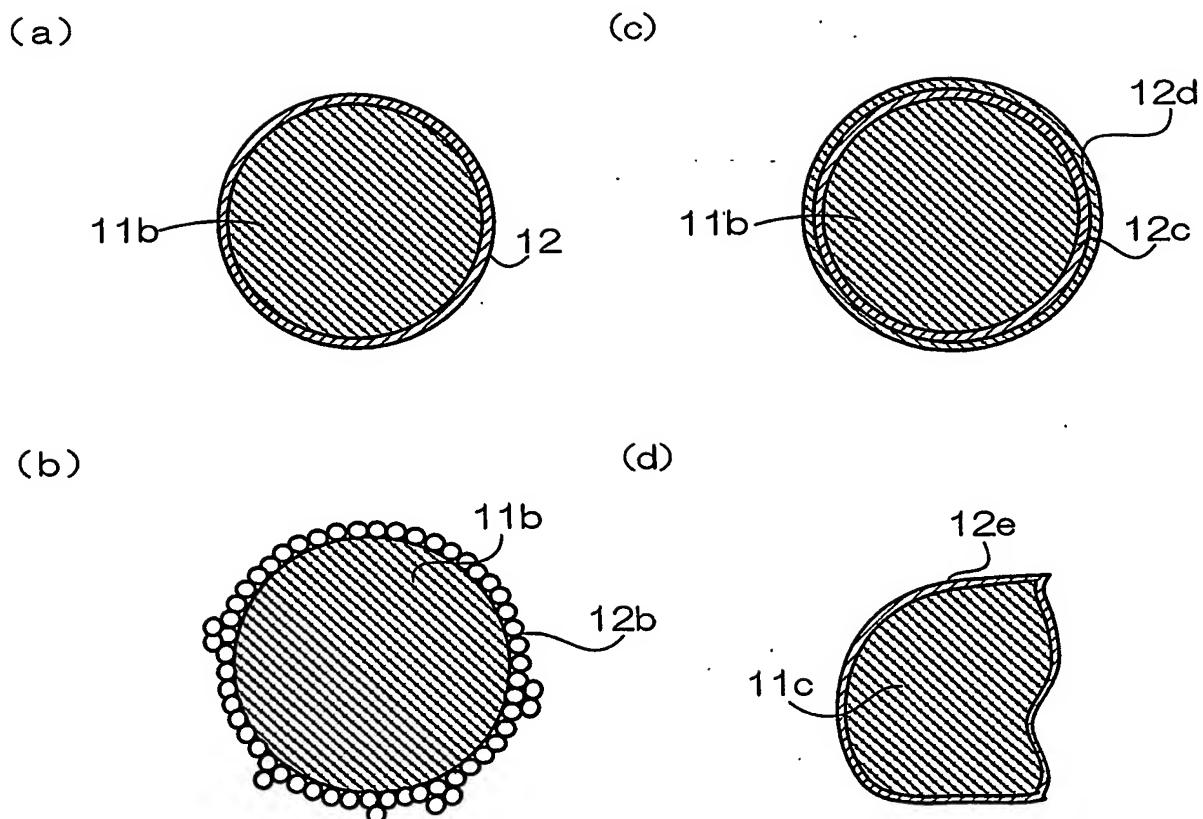
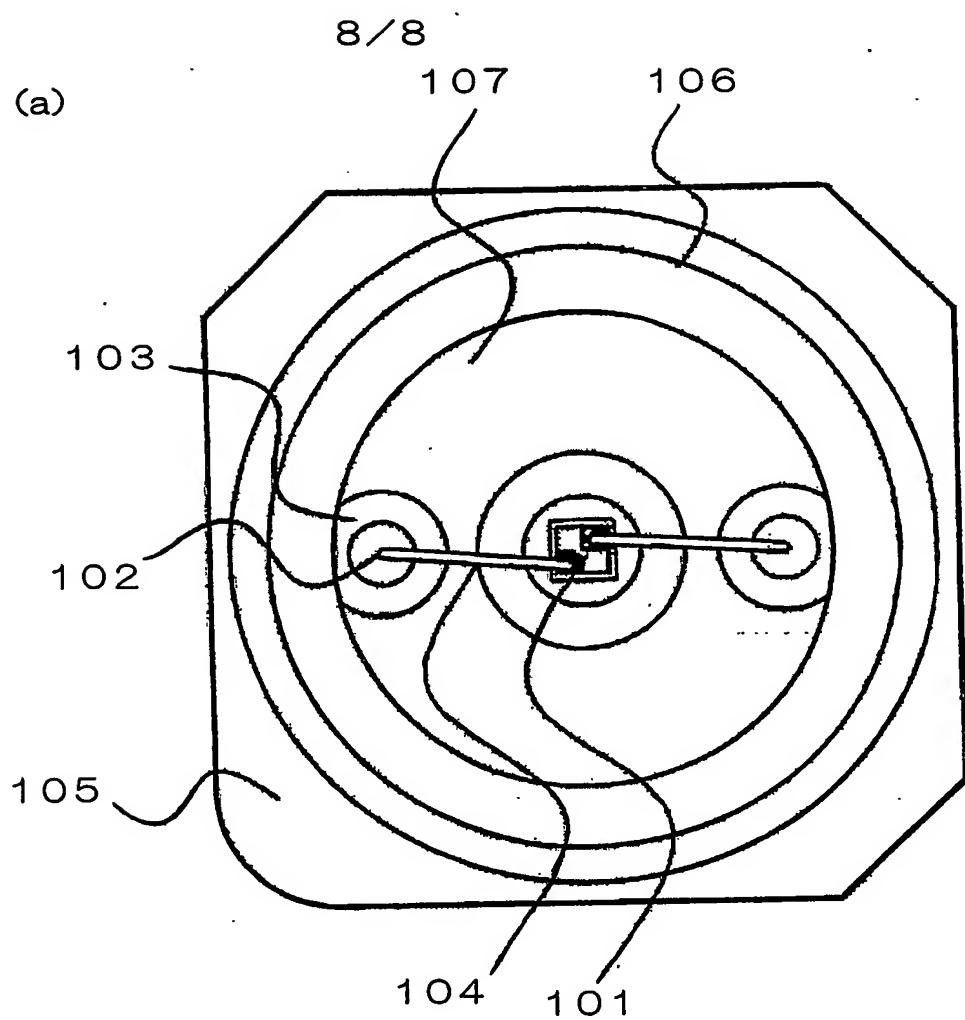
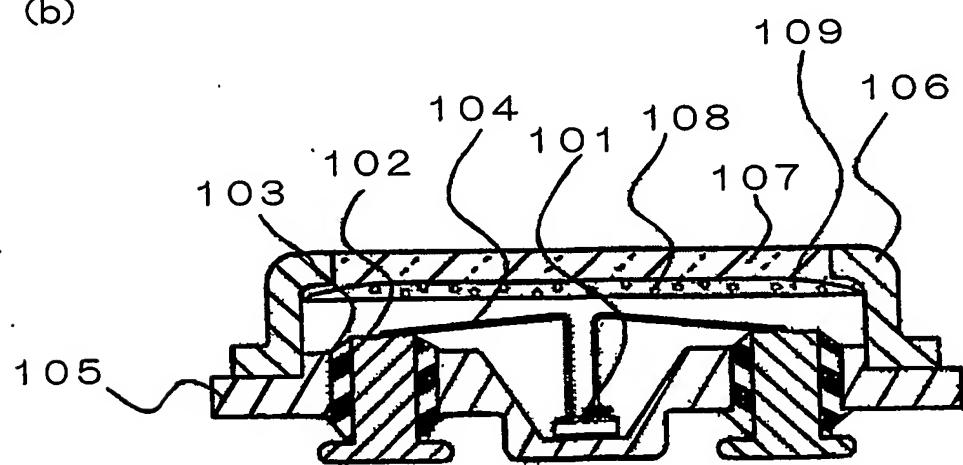


図13

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' H01L33/00, C09K11/08, C09K11/59, C09K11/65, C09K11/66, C09K11/67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' H01L33/00, C09K11/00-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/0105266 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS ELEVTRONICS N.V.), 08 August, 2002 (08.08.02), Claims & JP 2002-223008 A	1-21 22-37, 39-41
X	JP 2002-188084 A (Toshiba Corp.), 05 July, 2002 (05.07.02), Claims; examples (Family: none)	1-21 22-37, 39-41
X	JP 2002-173675 A (Sanken Electric Co., Ltd.), 21 June, 2002 (21.06.02), Claims; Par. Nos. [0015] to [0024] (Family: none)	1-21 22-37, 39-41

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

• Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 December, 2003 (09.12.03)Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 160856 A2 (GTE LABORATORIES INC.), 13 November, 1985 (13.11.85), Claims & JP 61-23678 A	22-37, 39-41
Y	US 6337035 B1 (FUTABA DENKI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 08 January, 2002 (08.01.02), Claims; examples & JP 11-279550 A Claims; Par. No. [0002]; examples	22-37, 39-41
Y A	US 2002/0043926 A1 (TOYODA GOSEI CO., LTD.), 18 April, 2002 (18.04.02), Claims & JP 2002-76434 A	29-36, 39-41 37-38
Y A	WO 01/40403 A1 (PATENT-TREUHAND-GESELLCHAFT), 07 June, 2001 (07.06.01), Claims & JP 2003-515655 A	29-37, 39-41 38
Y	JP 7-320645 A (Fujitsu Ltd.), 08 December, 1995 (08.12.95), Claims; Par. No. [0027] (Family: none)	31
P, X	JP 2003-286480 A (Agilent Technologies Inc.), 10 October, 2003 (10.10.03), Claims 7 to 9, 19, 26 (Family: none)	1-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17. H01L33/00, C09K11/08, C09K11/59, C09K11/65,
C09K11/66, C09K11/67

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17. H01L33/00, C09K11/00-11/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 2002/0105266 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS ELEVTRONICS N.V.) 2002.08.08 特許請求の範囲 & JP 2002-223008 A	1-21 22-37, 39-41
X Y	JP 2002-188084 A (株式会社東芝) 2002.07.05 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-21 22-37, 39-41
X Y	JP 2002-173675 A (サンケン電気株式会社) 2002.06.21 特許請求の範囲、段落0015~0024 (ファミリーなし)	1-21 22-37, 39-41

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.12.03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V 9155

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	EP 160856 A2 (GTE LABORATORIES INCORPORATED) 1985.11.13 特許請求の範囲 & JP 61-23678 A	22-37, 39-41
Y	US 6337035 B1 (FUTABA DENSHI KOGYO K.K.) 2002.01.08 特許請求の範囲、実施例 & JP 11-279550 A 特許請求の範囲、段落0002、実施例	22-37, 39-41
Y A	US 2002/0043926 A1 (TOYODA GOSEI CO., LTD) 2002.04.18 特許請求の範囲 & JP 2002-76434 A	29-36, 39-41 37-38
Y A	WO 01/40403 A1 (PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT) 2001.06.07 特許請求の範囲 & JP 2003-515655 A	29-37, 39-41 38
Y	JP 7-320645 A (富士通株式会社) 1995.12.08 特許請求の範囲、段落0027 (ファミリーなし)	31
P, X	JP 2003-286480 A (アシレント・テクノロジーズ・インク) 2003.10.10 請求項7-9, 19, 26 (ファミリーなし)	1-28